



INSTITUTO POLITÉCNICO DO PORTO

FRANCISCO TEIXEIRA

ISABEL PEREIRA

ROSÁRIA SANTOS

VITORINO BELEZA

# TRATAMENTO DE ÁGUA DE CALDEIRAS

ANUAL

**Cadernos 7 Profissionais**

**TRATAMENTO DE  
ÁGUA DE CALDEIRAS**

**Francisco Teixeira**

**Isabel Pereira**

**Rosária Santos**

**Vitorino Beleza**

**POLITEMA  
Instituto Politécnico do Porto**

# CADERNOS PROFISSIONAIS

1

## ORGANIZAÇÃO PEDAGÓGICA DA ESCOLA BÁSICA

*Maria Clara Costa Oliveira*  
*Maria Fernanda Campos Costa*  
*Maria Filomena Ribeiro Matos*  
*João Carvalho*

2

## ESCOLA, PAIS E COMUNIDADE: construção de comunidades de interesses

*António Joaquim Costa Matos*  
*José Joaquim de Pinho Vargas e Pires*

3

## PROBLEMATIZANDO A EDUCAÇÃO BÁSICA: território educativo e rede escolar

*António Abreu Pereira*  
*Glória Santos e António Santos*  
*José Maria Ribeiro*  
*Abílio José Pereira*

4

## HIPERTEXTO / HIPERMEDIA a funcionalidade de *world wide web*

*Armando Pereira da Silva*

5

## TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ARREFECIMENTO

*Francisco José Conceição Teixeira*  
*Isabel Maria Brás Pereira*  
*Rosária Maria da Silva Santos*  
*Vitorino Matos Beleza*

6

## GLOSSÁRIO DE TERMOS TÉCNICOS MULTIMÉDIA INGLÊS/PORTUGUÊS

*José Coutinho e Castro*

7

## TRATAMENTO DE ÁGUA DE CALDEIRAS

*Francisco José Conceição Teixeira*  
*Isabel Maria Brás Pereira*  
*Rosária Maria da Silva Santos*  
*Vitorino Matos Beleza*

# **Cadernos 7 Profissionais**

**POLITEMA**  
**Instituto Politécnico do Porto**

**TÍTULO**

TRATAMENTO DE ÁGUA DE CALDEIRAS

**PUBLICAÇÕES POLITEMA**

COLECÇÃO CADERNOS PROFISSIONAIS 7

**Coordenação Editorial**

Gabinete de Projectos Especiais/IPP

**Capa**

Gil Maia

**Arranjo gráfico**

IPP

Instituto Politécnico do Porto

Rua Dr. Roberto Frias

4200 PORTO

**Autores**

Francisco José Conceição Teixeira

Isabel Maria Brás Pereira

Rosária Maria da Silva Santos Costa

Vitorino de Matos Beleza

**Impressão**

HUMBERTIPO - Porto

2001/ 1ª edição/ Depósito Legal nº 165013/01

ISBN: 972-97783-7-x

**Tiragem**

1.500 Exemplares / Maio / 2001

# ÍNDICE

	Página
Índice	i
Prefácio	v
1 Introdução .....	1
2 Breve nota histórica .....	3
3 - Caldeiras e modo de funcionamento .....	9
3.1 - Classificação das caldeiras .....	9
3.1.1 - Caldeiras piro-tubulares .....	11
3.1.2 - Caldeiras aquo-tubulares .....	13
4 - Variáveis de operação nos circuitos de água e vapor .....	19
4.1 - Definição dos circuitos de água e vapor .....	19
4.2 - Variáveis de operação .....	20
4.2.1 - Balanços materiais .....	20
4.2.2 - A purga .....	24

5 - Problemas em caldeiras e linhas de condensados .....	27
5.1 - Considerações prévias .....	27
5.2 - Corrosão .....	30
5.2.1 - Introdução .....	30
5.2.2 - Formas de corrosão em caldeiras .....	33
5.2.3 - Causas de corrosão .....	35
5.2.4 - Métodos para reduzir a corrosão em caldeiras .....	50
5.3 - Sujamento .....	51
5.3.1 - Aspectos gerais .....	51
5.3.2 - Mecanismo de formação de depósitos e incrustações .....	52
5.3.3 - Natureza do sujamento .....	54
5.3.4 - Efeito do sujamento no sobreaquecimento dos tubos .....	58
5.3.5 - Métodos de prevenção do sujamento em caldeiras .....	65
5.4 - Arrastamentos .....	66
6 - Tratamento da água de compensação .....	77
6.1 - Considerações prévias .....	77
6.2 - A permuta iónica .....	79
6.2.1 - Classificação das resinas de permuta iónica .....	82
6.2.2 - Propriedades das resinas .....	88
6.2.3 - Fuga iónica .....	93
6.2.4 - Ciclo de funcionamento dos permutadores de iões .....	95
6.2.5 - Aplicações de permutadores iónicos .....	102
6.2.6 - Esquemas de desmineralização .....	110
6.2.7 - Polimento de condensados .....	112

6.3 - Separação de sólidos dissolvidos por meio de membrana: a osmose inversa .....	113
6.3.1 - Membranas .....	119
6.3.2 - Equipamento para osmose inversa .....	121
7 - Tratamento da água de alimentação .....	129
7.1 - Considerações prévias .....	129
7.2 - Redução de oxigénio .....	130
7.2.1 - Introdução .....	130
7.2.2 - Desgaseificação térmica .....	132
7.2.3 - Desoxigenação química .....	135
8 - Tratamento da água da caldeira .....	143
8.1 - Considerações prévias .....	143
8.2 - Tratamento por precipitação .....	145
8.3 - Tratamento interno sem fosfato .....	151
8.3.1 - Tratamento interno com polímeros .....	151
8.3.2 - Tratamento interno com complexantes .....	152
8.4 - Tratamento “fosfato-pH coordenado” .....	153
8.5 - Tratamento “só com produtos voláteis” .....	159
8.6 - Tratamento com oxigénio em meio neutro ou ligeiramente alcalino .....	159
9 - Tratamento de condensados .....	161
9.1 - Considerações prévias .....	161
9.2 - Neutralização de condensados .....	164
9.3 Formação de películas dissolvíveis .....	167
9.4 - Uso de redutores de oxigénio .....	169
9.5 - Tratamento suplementar do condensado .....	169



10 - Controlo químico .....	171
10.1 - Considerações prévias .....	171
10.2 - Amostragem em Centrais Térmicas .....	176
10.3 - Controlo analítico da água de compensação.....	178
10.4 - Controlo analítico da água de alimentação .....	179
10.5 - Controlo químico da água da caldeira .....	181
10.6 - Controlo da qualidade do vapor .....	183
10.7 - Controlo da qualidade do condensado .....	184
11 - Bibliografia .....	187
Apêndice A - Limpeza química de caldeiras .....	A.1
Apêndice B - Protecção de caldeiras paradas .....	B.1
Apêndice C - Elementos sobre a combustão .....	C.1

# PREFÁCIO

Rui Boaventura\*

É habitual deparar em numerosas empresas industriais com geradores de vapor, vulgarmente designados por caldeiras, para produção de vapor de água. A condução da operação de um modo eficiente e em segurança exige, para além do domínio da tecnologia da combustão, a utilização de água de qualidade adequada, o que pressupõe, normalmente, um tratamento prévio.

O objectivo primordial desta publicação é precisamente a descrição detalhada de processos de tratamento de vários tipos de água que intervêm na produção de vapor. Na sequência de uma breve nota histórica sobre a evolução do tratamento de águas de caldeira, faz-se uma descrição de caldeiras pirotubulares e aquotubulares (Capítulo 3) e analisam-se as variáveis de operação nos circuitos de água e vapor (Capítulo 4). Os problemas associados à operação das caldeiras, nomeadamente, a corrosão, o sujamento e os arrastamentos são abordados no Capítulo 5. Os quatro capítulos subsequentes dedicam-se ao tratamento de águas: tratamento da água de

compensação (Capítulo 6), da água de alimentação (Capítulo 7), da água da caldeira (Capítulo 8) e dos condensados (Capítulo 9). A questão de controlo químico das várias águas e da qualidade do vapor é tratada no Capítulo 10.

Houve a preocupação de utilizar uma linguagem simples e acessível sem sacrificar, no entanto, o rigor de conceitos e a apresentação criteriosa das matérias que foram sucessivamente abordadas. Foram também incluídos alguns exemplos de aplicação, com a preocupação de ilustrar como, na prática, se pode fazer uso dos procedimentos apresentados.

Esta publicação constitui assim, um instrumento precioso para o ensino de matérias com grande relevância em termos de aplicação industrial. Por outro lado, pode ser um suporte valioso para os técnicos que diariamente lidam com a operação e manutenção de caldeiras.

Porto, Janeiro de 2001

\* Investigador Principal - FEUP

# INTRODUÇÃO

Numa unidade fabril, a central térmica é o seu coração. Quando esta pára, o mesmo acontece, inevitavelmente, àquela. O contrário, todavia, não é verdade. O gerador de vapor, que designaremos simplesmente por caldeira, é o órgão principal da central térmica. A função da caldeira é produzir vapor, obedecendo, entretanto, aos seguintes requisitos: ser eficiente, operar com o máximo de segurança, gerar vapor com a qualidade exigida e afectar minimamente o ambiente.

Curiosamente, aqueles requisitos não são concorrentes. De facto, para ser eficiente, a queima deverá ser próxima da combustão completa e com excesso de ar mínimo; as superfícies de transferência de calor deverão estar limpas, a purga deverá estar reduzida ao mínimo e não deverão existir arrastamentos. Para operar com segurança, o arrastamento, o sujamento e os processos corrosivos deverão estar bem controlados. Estas mesmas condições

garantem a boa qualidade do vapor e salvaguardam a protecção ambiental. Como se depreende, a condução eficiente de uma caldeira depende do domínio das técnicas de combustão e de tratamento de água.

O presente trabalho pretende ser um forte contributo para o domínio das técnicas de tratamento de água de caldeira. Em apêndice, são apresentadas algumas noções essenciais sobre combustão.

## BREVE NOTA HISTÓRICA

Foi com o tratamento de água de caldeira, na segunda década do século XIX, que teve início o tratamento de águas industriais. De acordo com Nordel (1961), conta-se que nos primeiros dias da máquina a vapor um operário teve a “feliz” ideia de cozer batatas numa caldeira. Porém, esqueceu-se delas e fechou a caldeira para a pôr em serviço. Quando a abriu, dentro do prazo que era habitual para limpeza, verificou, com surpresa, que o tubular estava limpo e que o fundo continha uma forte quantidade de lama. Como é natural, e recordando-se das batatas, imaginou uma relação directa entre os dois fenómenos e resolveu testar a “solução”. Esta terá sido a base para o primeiro tratamento de águas de caldeira.

Em 1827, Jacob Perkins fez a primeira referência escrita a um típico problema de sujamento numa caldeira instalada em Londres.

Nessa altura o problema era atacado da forma mais simples: quando uma caldeira se encontrava suja procedia-se à sua limpeza mecânica. Dada a dificuldade desta operação, o tempo nela despendido, e a elevada frequência com que tinha que ser efectuada, desde cedo foram feitas tentativas para a simplificar. A prática de introdução de produtos tão diversos como cal, cascas de árvores e de batatas, etc., começou a ser corrente.

A experiência rapidamente mostrou que a periodicidade das limpezas dependia, para a mesma produção, da qualidade da água de alimentação. Assim, com a utilização em Centrais Térmicas dos condensadores de superfície por Samuel Hall em 1834, e com a consequente recuperação de condensados, a situação melhorou notavelmente.

Tendo-se verificado que a precipitação descontrolada do carbonato de cálcio era a principal causa da formação de incrustações, Thomas Clark, em 1841, introduziu o amaciamento com cal, e J. W. Porter, em 1876, acrescentou àquele composto o carbonato de sódio para precipitar também a dureza permanente<sup>1</sup>.

A adição daquelas bases aumentava notavelmente a alcalinidade<sup>2</sup> da água de caldeiras. Como consequência, multipli-

---

<sup>1</sup> Define-se *dureza total* da água como a soma das concentrações de cálcio e magnésio. A dureza que resta após fervura prolongada de uma amostra designa-se por *dureza permanente* (cloretos, sulfatos e nitratos de cálcio e magnésio). A diferença entre a dureza total e a permanente denomina-se *dureza temporária*.

<sup>2</sup> À quantidade de ácido forte que se consome para neutralizar as bases presentes numa amostra de água chama-se *alcalinidade*. Se a neutralização é feita até à

caram-se os casos de fragilidade cáustica em caldeiras, com acidentes graves. Por isso, o processo Clark-Porter foi modificado com a substituição da cal e do carbonato de sódio por fosfatos. Uma patente inglesa em 1863 introduz o hidrogenofosfato de sódio no amaciamento e outra, americana, de 1887, regista o uso de ortofosfato de sódio. Avalia-se facilmente a importância crescente do tratamento de água de caldeiras, sabendo que na década de 1880 a 1890 se registou uma média anual de 198 explosões de caldeiras com cerca de 650 pessoas mortas ou gravemente feridas por ano.

A partir de 1918, foram introduzidos notáveis progressos, e que se vieram a traduzir na publicação em Inglaterra de um dos primeiros e mais importantes livros sobre tratamento de águas de caldeira intitulado "*Boiler Chemistry and Feedwater Supplies*", da autoria de J. H. Paul. Sugeria-se o aquecimento prévio da água de alimentação para eliminar parcialmente o oxigénio dissolvido, e a destilação da água de compensação. Em 1922, R. E. Hall introduziu o tratamento interno à base de ortofosfato de sódio e hidróxido de sódio. Este tratamento era suplementado com sulfato de sódio e, em alguns casos, com silicato de sódio.

Na década de trinta, o tratamento interno à base de fosfatos expandiu-se com êxito. Em 1935 utilizou-se o primeiro desoxigenante, o sulfito de sódio, embora já se utilizasse antes tanino

---

viragem da fenolftaleína, determinaremos a *alcalinidade P* (Título alcalinimétrico para a escola francesa, TA); se for feita até à viragem do alaranjado de metilo, determinaremos a *alcalinidade M* (ou título alcalinimétrico completo, TAC).



para a prevenção da corrosão assistida por oxigénio. Só dez anos mais tarde foi usada a hidrazina, produto que durante a 2ª Grande Guerra foi desenvolvido pelos alemães para ser utilizado como combustível em foguetões. Nesta década, os estudos de E. P. Partridge e F. G. Straub contribuíram decisivamente para compreender o mecanismo da formação de incrustações de sais de cálcio e a sua importância nos processos de conservação das caldeiras.

À medida que se progredia nos aspectos construtivos das caldeiras, que os valores das pressões permitidas eram cada vez mais elevados e, sobretudo, que as taxas de evaporação iam aumentando, as exigências da qualidade da água da caldeira tornavam-se cada vez maiores. Para prevenção de arrastamentos foi usado pela primeira vez em 1937 um anti-espuma. Em 1938, Whrill e Purcell propuseram a eliminação do uso de soda cáustica em caldeiras de média/alta pressão e em 1942 desenvolveram um sistema de tratamento para controlo do pH da água da caldeira apenas com fosfatos, hoje conhecido como tratamento fosfato-pH coordenado.

Dado o salto tecnológico registado na década de quarenta, as atenções viraram-se para a qualidade da água de compensação e dos condensados recuperados. O aparecimento das resinas de permuta iónica e a aplicação de amoníaco e aminas aos condensados veio satisfazer nessa década o quadro de necessidades e criar excelentes condições de segurança.

Nos anos cinquenta, as atenções começaram a dirigir-se para a aplicação de produtos orgânicos no tratamento interno, sobretudo com o aparecimento de polímeros sintéticos de baixo peso molecular produzidos com base no ácido acrílico e que apresentavam propriedades dispersantes. Estes produtos vinham substituir os taninos e lignosulfonatos na sua função de evitar a agregação de precipitados.

Na década de sessenta começaram a aparecer alternativas aos tratamentos existentes. Surgiu a utilização de complexantes orgânicos e sintéticos, como os sais sódicos dos ácidos etilenodiaminotetracético (EDTA) e nitrilotriacético (NTA), e intensificou-se o uso de dispersantes sintéticos.

Nos anos setenta, as empresas que dominavam o mercado de tratamento de águas de caldeira tentavam dar alguma credibilidade aos tratamentos propostos com produtos complexantes juntando-lhe organofosfatos e poliacrilatos. Contudo, os problemas de corrosão associados ao uso do EDTA e do NTA fizeram com que aquele tipo de aplicação entrasse em desuso. Entretanto, o tratamento de água de caldeiras acompanhava o desenvolvimento normal da tecnologia, sobretudo com a introdução de novas técnicas de medida e controlo. A medição em linha e, a partir daí, a actuação sobre o tratamento passou a ser prática normal.

A partir dos anos oitenta, os problemas de higiene, segurança e ambiente vieram introduzir importantes modificações. Por

exemplo, a tentativa de introduzir alternativas ao uso de hidrazina e de fosfatos tem sido uma constante, embora com sucesso limitado. A evolução mais significativa reconhece-se ao nível dos sistemas que operam a altas temperaturas em que o processo de produção de água de compensação ultra-pura atingiu limites antes não imaginados. Com base nesta água, foi possível passar a usar métodos de tratamento envolvendo apenas produtos voláteis, com garantias de elevada protecção da caldeira e da qualidade do vapor.

## CALDEIRAS E MODO DE FUNCIONAMENTO

### 3.1 Classificação das caldeiras

As caldeiras podem ser classificadas com base em diversos critérios (método de circulação de água, combustível, etc.).

É muito comum distingui-las atendendo ao fluido que passa no interior dos tubos. Segundo este critério, teremos dois grandes grupos: *caldeiras tubos de fumo* ou *pirotubulares* e *caldeiras tubos de água* ou *aquotubulares*.

Classificando as caldeiras com base na pressão de operação, e de acordo com as normas da Associação Americana dos Engenheiros Mecânicos (ASME), consideram-se os seguintes tipos:

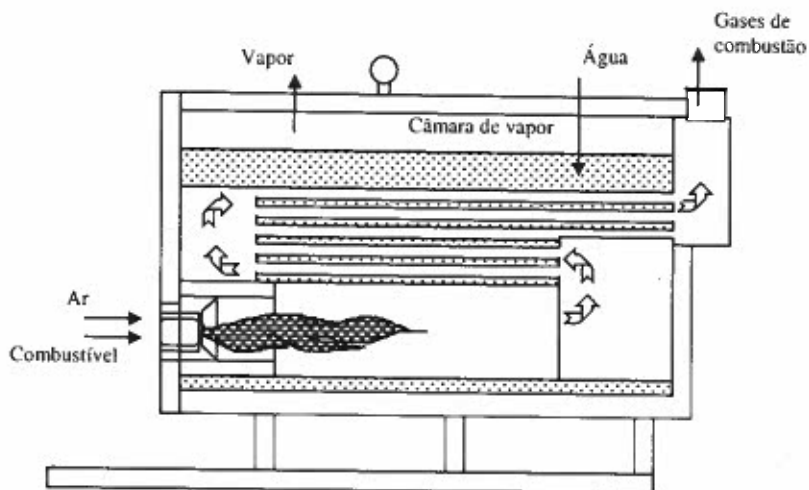
- *caldeiras de baixa pressão* - as que produzem vapor a uma pressão inferior a 15 psig (0,11 MPa) ou água quente a temperatura e pressão inferiores, respectivamente, a 250°F (120°C) e 160 psig (1,12 MPa);

- *caldeiras de potência* - todas as que excederem os anteriores limites;
- *caldeiras miniatura* - as que não excedam os 5 ft<sup>3</sup> (0,14 m<sup>3</sup>) de volume total e uma pressão de 100 psig (0,7 MPa);
- *caldeiras de alta pressão*, quando operam a pressões superiores a 7 MPa;
- *caldeiras sub-críticas*, quando operam a pressões ligeiramente inferiores à pressão crítica da água (22,5 MPa). Atente-se que a separação água/vapor só se realiza em boas condições até à pressão de 19 MPa;
- *caldeiras supercríticas*, quando operam a pressões superiores à crítica. Porque não existem diferenças nas propriedades físicas da água e do vapor, estas caldeiras são sempre de uma só passagem.

A capacidade de uma caldeira é definida com base na produção horária de vapor e na superfície de transferência de calor.

### 3.1.1 Caldeiras Pirotubulares

Neste tipo de caldeiras, os gases de combustão circulam no interior dos tubos e a água/vapor no espaço entre o corpo (carcaça) e os tubos. O corpo destas caldeiras é cilíndrico com geratriz horizontal, e a fornalha (ou tubo de fogo), interna, situa-se na parte inferior, conforme se pode ver na figura 3.1.



**Figura 3.1** - Corte longitudinal (esquema) de uma caldeira de tubos de fumaça

Paralelamente ao tubo de fogo estão dispostos os tubos de circulação de gases de combustão. Estes tubos estão completamente rodeados por água e não preenchem a totalidade do corpo, deixando livre, na parte superior, a câmara de vapor. A altura de água é

regulada por um controlador de nível que comanda a bomba de água de alimentação. A saída de vapor e a entrada de água de alimentação estão colocadas na parte superior do corpo. Para evitar zonas com gradientes térmicos importantes, a entrada de água é repartida longitudinalmente por meio de um tubo perfurado.

Além do controlo de nível da caldeira, existe um controlador de pressão que comanda o sistema de queima.

Neste tipo de caldeiras, como acontece nas caldeiras aquotubulares que a seguir se descrevem, existem duas purgas ou sangrias: a de nível e a de fundo. Embora a purga de fundo seja importante para a remoção de lamas, a sua utilização deve rodear-se de cuidados para evitar esvaziamentos rápidos da caldeira. A purga de nível garantirá o funcionamento dos órgãos de vigilância do nível.

Os gases de combustão, para um maior aproveitamento do calor, podem inverter o seu percurso uma ou mais vezes antes de se escaparem para a chaminé. Conforme o número de inversões assim se dirá que a caldeira é de uma, duas ou mais passagens.

Por razões de segurança, as condições de operação das caldeiras pirotubulares estão limitadas à pressão de 30 bar (3 MPa) e o diâmetro máximo da fornalha é de 1400 mm. Com duas fornalhas, uma caldeira pirotubular pode chegar a produções da ordem das 30 t/h de vapor. As caldeiras pirotubulares apresentam actualmente taxas de evaporação entre os 60 e os 100 kg/(h.m<sup>2</sup>), com rendimentos de 80 a 90%.

### 3.1.2 Caldeiras Aquotubulares

As caldeiras aquotubulares são caracterizadas pelo facto de a água circular no interior dos tubos e os gases de combustão no seu exterior. Relativamente ao anterior tipo de caldeiras, têm produções muito mais elevadas e podem operar a pressões superiores à pressão crítica da água. As caldeiras aquotubulares com capacidades até 50 t/h apresentam taxas de evaporação de 60 a 100 kg/(h.m<sup>2</sup>). Podem-se subdividir em dois grupos: caldeiras de tubos rectos e de tubos curvados.

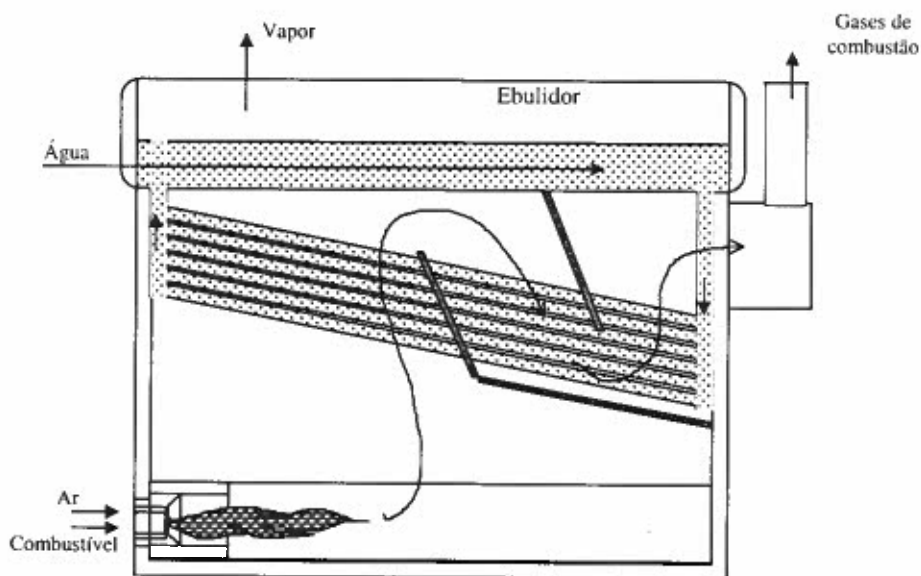
#### 3.1.2.1 Caldeiras aquotubulares de tubos rectos

Estas caldeiras estão praticamente fora de uso. As suas características aproximam-nas bastante das caldeiras pirotubulares. Fundamentalmente são constituídas por uma fornalha onde se efectua a queima do combustível, por um feixe de tubos paralelos com uma inclinação de 5° a 15° relativamente à horizontal para facilitar a circulação da água, e um barrilete para separação do vapor e entrada de água de alimentação. Os tubos inclinados inserem as suas extremidades em dois colectores que, por sua vez, comunicam com o barrilete.

Como se pode ver no esquema da figura 3.2, as anteparas colocadas no percurso dos gases obrigam-nos a um maior tempo de



contacto, aumentando, assim, o aproveitamento do calor. Na mesma figura se pode ver como circula a água. Esta circulação é natural e promovida pelo diferencial de temperatura.



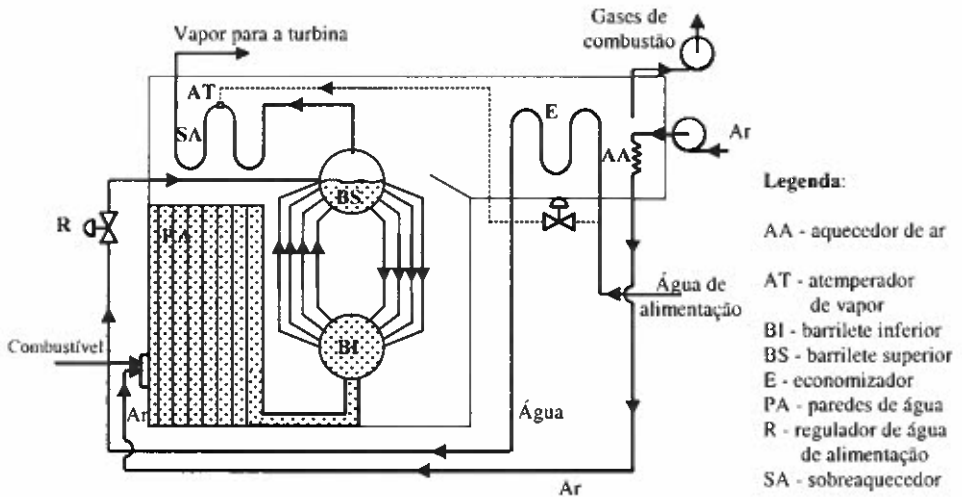
**Figura 3.2 - Representação esquemática de uma caldeira aquotubular de tubos rectos**

### 3.1.2.2 Caldeiras aquotubulares de tubos curvados

Pertencem a este tipo, as caldeiras que operam a pressões entre 2 MPa e 22 MPa (20 a 220 bar). Em caldeiras de baixa pressão, a circulação de água é resultado das diferenças de densidade da água ou da mistura água/vapor a diferentes temperaturas (caldeiras de circulação natural). Para elevadas pressões, as diferenças de densidades são tão pequenas que a circulação é promovida por bombas (circulação forçada). Perto do ponto crítico da água preferem-se caldeiras de uma só passagem em que a água entra numa extremidade e sai na outra, na forma de vapor.

Na figura 3.3 está esquematizada uma caldeira aquotubular. Nela se podem distinguir os barriletes, a distribuição dos tubos e a circulação da água e dos gases de combustão. Os barriletes actuam como colectores e distribuidores de água. No barrilete superior, também designado por ebulidor, inserem-se a entrada de água de alimentação, depuradores e saída de vapor, indicadores e transmissores de nível, e alimentação de reagentes para tratamento da água. Em alguns casos, num dos barriletes está instalado um condensador de vapor para utilização do condensado resultante no controlo de temperatura do vapor sobreaquecido. A circulação de água é feita em dois circuitos independentes. No feixe de convecção, dois conjuntos de tubos ligam os barriletes superior e inferior. Um dos conjuntos recebe os gases mais quentes e aí, a água subirá. No

outro conjunto, em contacto com os gases mais frios, a água descera. O outro circuito inclui colectores de ligação aos barriletes e um conjunto de tubos verticais que, unidos, formam as paredes da fornalha, chamadas por isso “paredes de água”.



**Figura 3.3 - Representação esquemática de uma caldeira aquotubular**

Além dos circuitos de água, uma caldeira aquotubular pode incluir ainda o sobreaquecedor de vapor, o reaquecedor de vapor, o economizador e o aquecedor de ar.

O sobreaquecedor de vapor é um permutador de calor instalado na parte superior da fornalha e tem como objectivo aquecer o vapor acima da temperatura de saturação e assim permitir aumentar

a eficiência térmica do sistema quando ele inclui uma turbina para a produção de energia eléctrica. O reaquecedor destina-se a aquecer vapor já turbinado e que posteriormente regressa à turbina.

O economizador é um permutador de calor instalado na conduta de gases de combustão logo após o feixe de convecção, para aquecer a água de alimentação antes da sua entrada no barrilete superior. Recupera-se, desta forma, algum calor dos gases de combustão. O economizador consiste, em geral, num arranjo de tubos no interior dos quais circula água de alimentação; pode ser do tipo *integral*, em que o feixe vertical de tubos está colocado no interior da própria caldeira; quando os tubos se dispõem em grupos horizontais, sucessivamente, e os gases de combustão circulam perpendicularmente aos eixos dos tubos, o economizador diz-se do tipo *separado*.

Finalmente, o aquecedor de ar permite recuperar mais uma parcela do calor dos gases de combustão, ao promover o aquecimento do ar de combustão, pelos gases, antes de estes serem encaminhados para a chaminé.

A recuperação de calor no economizador e no aquecedor de ar pode representar um aumento no rendimento da caldeira de 3 a 5%.

Se acompanharmos o percurso dos gases de combustão distinguiremos, sucessivamente, as seguintes zonas da caldeira:

- *zona radiante*, em que os tubos são “vistos” pela chama;
- *sobreaquecedor*, na parte superior da fornalha;
- *zona de convecção*, onde se situam os barriletes;
- *economizador*;
- *aquecedor de ar*.

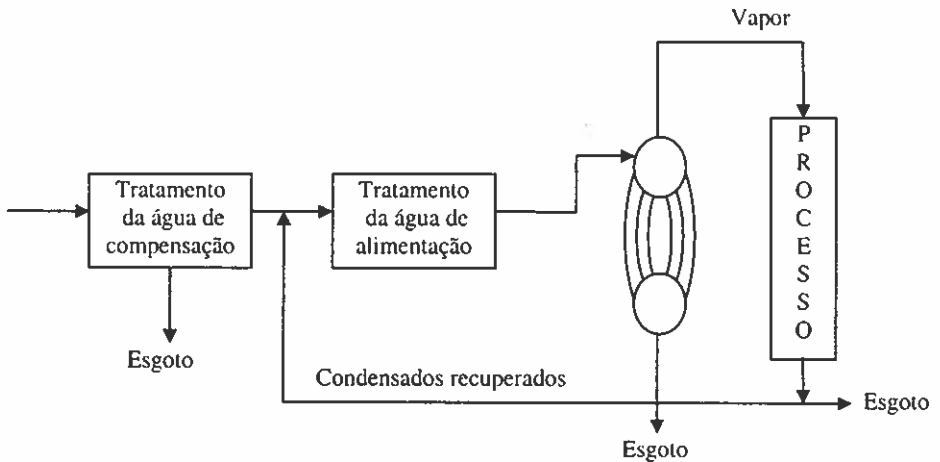
## VARIÁVEIS DE OPERAÇÃO NOS CIRCUITOS DE ÁGUA E DE VAPOR

### 4.1 Definição dos circuitos de água e vapor

Por razões económicas e de segurança, as empresas dedicam importantes recursos financeiros ao tratamento e controlo químico da água de caldeiras. A imperiosa necessidade de dominar os processos de corrosão, sujamento e arrastamentos<sup>1</sup> exige elevados padrões de qualidade da água de compensação, dos condensados recuperados e da água da caldeira. Estas exigências obrigam a tratamentos físico-químicos cujas descargas são importantes sob o ponto de vista ambiental. De forma simplificada, representa-se na figura 4.1 o circuito de produção de vapor com a identificação dos diferentes pontos de tratamentos de água e descarga de poluentes.

---

<sup>1</sup> Contaminação do vapor com água da caldeira ou seus contaminantes



**Figura 4.1** - Esquema simplificado do circuito de água e vapor de uma unidade produtora de vapor

## 4.2 Variáveis de operação

### 4.2.1 Balanços materiais

Uma dada caldeira produz uma quantidade de vapor que designaremos por  $V$ , t/h, à pressão  $P$ , Pa. Para aquela produção, torna-se necessário introduzir na caldeira água de alimentação a um caudal  $AA$ , t/h. Esta resulta da mistura dos condensados recuperados,  $C$ , t/h, e da água de compensação de perdas,  $MU$ , t/h. Água totalmente pura não existe e, por isso, a água de alimentação conterà sempre substâncias dissolvidas. Como o vapor não as incluirá, estas

concentram-se na água da caldeira e, logo que ultrapassem o seu limite de solubilidade, precipitam, sujando as superfícies de transferência de calor da caldeira. Para evitar que tal aconteça é feita uma remoção da água da caldeira, que se designa por purga,  $B$ , t/h, que tem como objectivos limitar a concentração das substâncias contaminantes e eliminar precipitados que se tenham formado no interior da caldeira.

Admitamos que a água de alimentação à caldeira tem um contaminante limitante, isto é, um que depois de concentrado, na água da caldeira, atinge a concentração máxima permitida em primeiro lugar. Realizando um balanço material ao sistema, teremos:

$$MU + C = V + B \quad (4.1)$$

Se designarmos por  $C_{AA}$  a concentração da espécie limitante na água de alimentação, mg/kg, e por  $C_B$  a concentração dessa espécie na água da caldeira, teremos:

$$C_{AA} \cdot AA = C_B \cdot B$$

isto é,

$$AA = \frac{C_B}{C_{AA}} B \quad (4.2)$$

Se definirmos o *número de concentrações* da água da caldeira



por  $N_c = C_B / C_{AA}$ , teremos, conjugando as equações (4.1) e (4.2)

$$B = \frac{V}{N_c - 1} \quad (4.3)$$

**Exemplo 4.1:** uma caldeira produz 15 t/h de vapor a 1 MPa. O teor de sólidos dissolvidos totais na água de compensação (*SDT*) é de 120 mg/L. Sabendo que a taxa de recuperação de condensados é, aproximadamente, de 60%, qual será o caudal de água a purgar se se pretender limitar a 3500 mg/L o teor de *SDT* na água da caldeira?

**Resolução:** Entende-se por taxa de recuperação de condensados a razão entre o caudal mássico de condensados recuperados e o caudal mássico de vapor produzido. Sendo assim, teremos:

$$C = 0,6 \times V = 9 \text{ t/h}$$

O caudal de água de alimentação será a soma dos caudais mássicos de condensados e de água de compensação, ou seja:

$$AA = 9 + MU$$

Atendendo a que o teor dos *SDT* nos condensados é praticamente nulo, a concentração de sólidos dissolvidos totais da água de alimentação,  $SDT_{AA}$  será:

$$SDT_{AA} = \frac{SDT_{MU} MU}{9 + MU} = \frac{120 MU}{9 + MU}$$

Por outro lado,

$$AA = C + MU = V + B$$

$$B = V/(N_c - 1)$$

e

$$N_c = \frac{3500}{\frac{120 MU}{9 + MU}}$$

Então, teremos:

$$9 + MU = 15 + \frac{1800 MU}{3500(9 + MU) - 120 MU}$$

Resolvendo, virá:

$$MU = 6,2 \text{ t/h}$$

$$AA = 15,2 \text{ t/h}$$

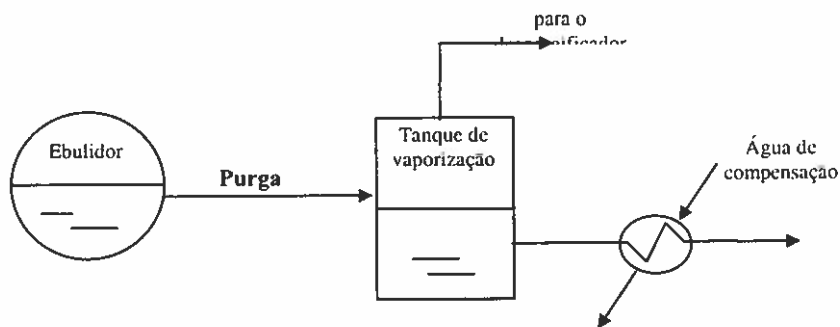
$$B = 0,2 \text{ t/h}$$

$$SDT_{AA} = 50 \text{ mg/L}$$

$$N_c = 70$$

## 4.2.2 A purga

Como se referiu, a purga é a remoção de uma parte da água da caldeira para evitar a excessiva concentração de substâncias indesejáveis. Ela pode ser contínua ou intermitente. Esta última forma é mais indicada para caldeiras de pequena capacidade. Nestes casos, importa evitar purgas de elevado caudal durante períodos curtos, porque esta situação altera as condições de circulação da água no interior da caldeira, o que é indesejável. Para caldeiras de média ou elevada capacidade prefere-se sempre a purga contínua porque, além de garantir um controlo mais suave da qualidade da água da caldeira, permite recuperar uma fracção importante do calor nela contido. Na figura 4.2 apresenta-se um diagrama de fluxo de uma instalação de recuperação de calor da purga.



**Figura 4.2** – Diagrama de fluxo de uma instalação de recuperação de calor de uma purga contínua

A redução brusca de pressão no tanque de vaporização provoca a evaporação rápida de parte da água da purga. A fracção de água evaporada,  $\beta$ , pode ser calculada pela expressão

$$\beta = \frac{h_{ac} - h_{as}}{h_v - h_{as}} \quad (4.4)$$

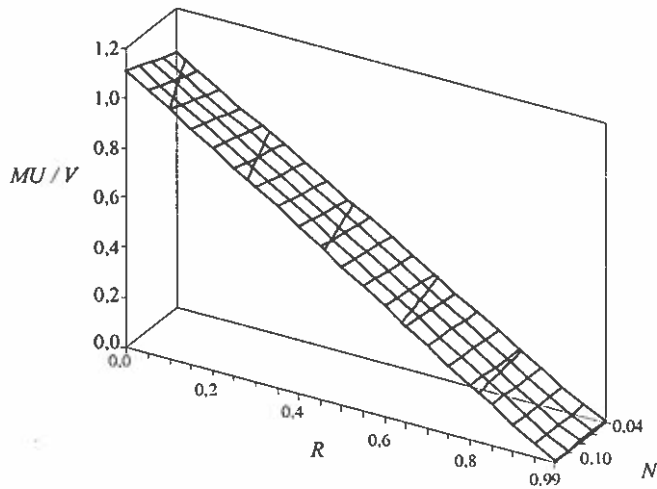
em que  $h_{ac}$ ,  $h_{as}$  e  $h_v$  representam, respectivamente, a entalpia específica da água da caldeira, da água separada no tanque de vaporização e do vapor recuperado.

Analisa-se, seguidamente, a importância da recuperação de condensados e da “qualidade” da água de compensação.

Tendo em atenção que  $C = RV$ , em que  $R$  é a taxa de recuperação de condensados, e fazendo  $N = \frac{[c_i]_{MU}}{[c_i]_B} = \frac{B}{MU}$ , pela substituição de  $C$  e de  $B$ , na equação (4.1), obtém-se:

$$\frac{MU}{V} = \frac{1-R}{1-N} \quad (4.5)$$

Na figura 4.3, a relação  $MU/V$  é representada em função de  $R$  para diferentes valores da razão  $N$ .



**Figura 4.3** - Representação gráfica da relação entre  $MU/V$ ,  $N$  e  $R$  para as condições mais correntes na prática

A análise do gráfico da figura 4.3 permite verificar que o aumento da taxa de recuperação de condensados é importante sob o ponto de vista ambiental (menor consumo de água de compensação, menor consumo de combustível, diminuição das descargas de calor e de poluentes gasosos).

O aumento de  $N$  pode implicar alterações no tratamento da água de compensação, não positivas sob o ponto de vista ambiental, ou procura de outras fontes de água, nem sempre disponíveis.

## 5. PROBLEMAS EM CALDEIRAS E LINHAS DE CONDENSADOS

### 5.1 Considerações prévias

As caldeiras são construídas em aço macio e, para caldeiras operando na zona crítica e super-crítica da água, com ligas especiais. Para a produção de vapor são alimentadas com água que contém sempre algumas substâncias dissolvidas.

Sabe-se que, se a água não contivesse quaisquer substâncias dissolvidas, a conservação de qualquer caldeira seria muito simples e o único cuidado a ter seria o de a alimentar com água. Infelizmente a realidade não é assim! Por essa razão, dadas as condições de funcionamento deste equipamento, todo o sistema pode estar sujeito a problemas de corrosão, de sujamento e de arrastamento. Porque estes processos se desenvolvem em condições extremas de pressão e temperatura, eles sucedem-se a um ritmo elevado e com graves e inesperadas consequências, quer de segurança quer económicas.

Aqueles problemas têm que ser prevenidos e, para isso, é necessário conhecer correctamente as causas que, quase sempre, se prendem com a qualidade da água de compensação e dos condensados recuperados, e, sobretudo, com condições operatórias totalmente desajustadas.

Quando um sistema produtor e utilizador de vapor funciona de modo descontrolado terá, mais cedo ou mais tarde, mesmo que disponha de equipamento de tratamento de água sofisticado, problemas. A aposta deverá, então, ser feita não só em bom equipamento mas também em pessoal que conheça bem as causas das situações que a seguir se referem.

Os contaminantes da água de compensação são responsáveis por mais de 90 % dos problemas de sujamento, corrosão e arrastamentos de um sistema produtor de vapor e linha de condensados. Essa responsabilidade apenas é “partilhada” pelos condensados em casos extremos, tais como arrastamentos severos de água da caldeira pelo vapor, corrosão intensa nas linhas de condensados ou contaminações importantes. Tecnicamente, e nos nossos dias, nada justifica a introdução de sujidade no sistema. Algumas razões económicas poderão justificar a falta de um tratamento adequado da água de compensação, mas elas serão sempre mal fundamentadas, dada a nossa incapacidade para prever falhas. E paragens inesperadas ou acidentes pessoais podem representar custos muito importantes. Por isso, defendemos que se

aplique a melhor tecnologia para obter a melhor água de alimentação. Nos quadros 5.1.a e 5.1.b apresentam-se, na forma de sumário, os problemas mais importantes, no lado água de uma caldeira, e as suas causas.

**Quadro 5.1.a - Problemas em caldeiras de baixa pressão e suas causas**  
(adaptado de Okazaki, 1985)

Problema	Causa
<b>Sujamento</b> devido à precipitação de sais de cálcio e sílica ou silicatos na superfície de transferência de calor. Por vezes fragiliza os tubos e pode levar à explosão	Má qualidade da água de compensação, contaminação de condensados, mau controlo da qualidade da água da caldeira, adição insuficiente de produtos químicos para tratamento da água da caldeira
<b>Corrosão</b> nas linhas de água de alimentação e condensados e nas superfícies de transferência de calor devido à presença de gases ( $O_2$ e $CO_2$ ), ou sob depósito devido à acumulação de óxidos e hidróxidos metálicos nas superfícies de transferência de calor	Mau controlo de pH e má redução do $O_2$ da água de alimentação à caldeira, presença de produtos de corrosão nos condensados recuperados, fenómenos de corrosão durante paragens
<b>Arrastamento</b> de substâncias presentes na água da caldeira que fazem diminuir a qualidade do vapor	Variações bruscas de carga, mau controlo químico da água da caldeira, má separação do vapor na câmara de vapor



**Quadro 5.1.b - Problemas em caldeiras de média/alta pressão e suas causas**  
(adaptado de Okazaki, 1985)

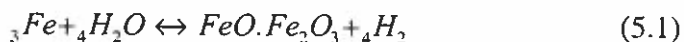
Problema	Causa
<b>Sujamento</b> com óxidos metálicos nas superfícies de transferência de calor a mais elevadas temperaturas e que podem levar a sobreaquecimentos e explosões	Má qualidade da água de compensação, transporte de produtos de corrosão pelos condensados, corrosão na linha de água de alimentação, contaminação de condensados
<b>Corrosão</b> sob depósitos de óxidos e hidróxidos metálicos, corrosão cáustica e corrosão na linha de água de alimentação e condensados devidas à presença de gases dissolvidos	Transporte de produtos de corrosão pelos condensados recuperados, má degaseificação e redução do oxigénio, Controlo deficiente da qualidade da água da caldeira, má conservação durante paragens
<b>Arrastamentos</b> com ocorrência de sobreaquecimentos e explosões do sobreaquecedor, corrosão-erosão das linhas de vapor, sujamento e corrosão em pás de turbina e diminuição da eficiência desta	Má qualidade da água da caldeira, concentrações elevadas de sílica na água da caldeira, variações bruscas de carga, aplicação de produtos químicos inadequados ou em elevadas dosagens

## 5.2 Corrosão

### 5.2.1 Introdução

A maior parte das caldeiras instaladas é construída em aço macio. É normal elas operarem a temperaturas entre 110 °C e 400 °C. A estas temperaturas, e na ausência de oxigénio, a principal reacção

de corrosão, conhecida por reacção de Schikorr, é expressa pela seguinte equação:



A mistura negra de óxidos de ferro, que vulgarmente é denominada *magnetite*,  $Fe_3O_4$ , pode, ao formar uma película passiva, auto-inibir a reacção de corrosão e reduzir a sua velocidade para valores inferiores a 1 mpy<sup>1</sup>. Como a formação de uma película passiva de magnetite é de primordial importância para protecção do aço, o primeiro objectivo em tratamento de águas de caldeira é criar condições para a sua formação e posterior e permanente manutenção. Para uma boa protecção essa película deve ser contínua, uniforme e ter espessuras entre 0,005 mm e 0,015 mm.

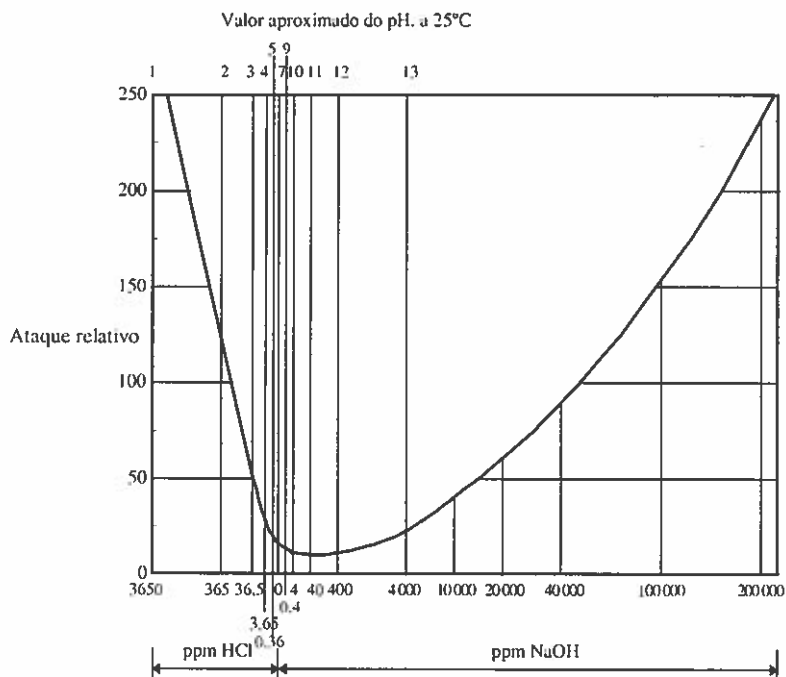
Devido à intervenção dos iões  $H_3O^+$  e  $OH^-$  nas reacções de formação da magnetite, a estabilidade da película depende do pH da água da caldeira. A figura 5.1 representa o efeito do pH da água no ataque da película de magnetite.

A estabilidade da película passiva de magnetite é máxima no intervalo de pH entre 8,5 e 12,7. Para garantir a estabilidade dessa película é comum especificar o intervalo de pH da água da caldeira em função da pressão de operação, conforme se indica no quadro 5.2.

---

<sup>1</sup> mpy – milipolegadas por ano, unidade de velocidade de corrosão muito comum

Refira-se ainda que a estabilidade da película depende da temperatura e que para valores superiores a 570 °C a película se torna instável.



**Figura 5.1** - Ataque relativo da magnetite em função do pH

**Quadro 5.2** - Intervalos de pH recomendados para a água da caldeira, para diferentes pressões de funcionamento

Pressão de funcionamento, MPa	pH da água da caldeira
< 1,5	11,0 - 11,5
1,5 - 4,0	10,5 - 11,0
> 4,0	9,0 - 10,2

## 5.2.2 Formas de corrosão em caldeiras

A observação da figura 5.1 mostra que situações extremas de pH são agressivas para a película passiva de magnetite e, por isso, favorecem os processos corrosivos do aço. Quanto o ataque se dá na zona ácida estaremos perante aquilo a que chamamos *corrosão "ácida"*. Quando o ataque se dá a valores de pH elevados teremos a *corrosão "cáustica"*.

No processo electroquímico de corrosão do ferro e suas ligas o oxigénio actua como despolarizante catódico. A presença de oxigénio na linha de água de alimentação de uma caldeira e na linha de condensados provocará o rápido desenvolvimento de picaduras, por vezes com perfuração. Como se trata de um sistema fechado, as temperaturas elevadas aumentam a velocidade de corrosão, não se beneficiando do facto de a solubilidade do oxigénio diminuir.

O processo de corrosão provocado pelo oxigénio é mais notado na linha de água de alimentação, sobretudo no economizador quando existe, porque é aí que a sua concentração é mais elevada. Quando o oxigénio entra na caldeira ele poderá contribuir para o processo corrosivo nas áreas da zona de entrada. Devido às elevadas temperaturas em jogo, o oxigénio introduzido na caldeira terá tendência para passar para a fase do vapor e ser transportado para a linha de vapor e condensados.

Um dos produtos da reacção de corrosão referida pela equação (5.1) é o hidrogénio. A decomposição de hidrazina, reagente utilizado na redução do oxigénio (ver capítulo 7), pode também dar origem a hidrogénio molecular. O hidrogénio, na forma atómica, difunde-se no interior do aço e combina-se com o carbono da liga para formar metano. Este mecanismo pode originar fissuras e o processo é conhecido por *craqueamento por hidrogénio*.

Quando as superfícies metálicas se sujam podemos ter depósitos densos ou porosos. Em ambos os casos é possível a ocorrência de problemas de corrosão, embora com mecanismos diferentes. No caso dos depósitos densos, quer por diferencial de temperatura quer por diferencial de concentrações, formar-se-ão pilhas em que a zona sob depósito funciona geralmente como ânodo. Este mecanismo é conhecido por *corrosão sob depósito*. Quando o depósito é poroso, a solução que se encontra no interior dos poros sofre um processo de concentração e alguns componentes podem atingir concentrações agressivas para a película de magnetite e para o aço. Um exemplo disso é a corrosão “*cáustica*” que se pode observar por aumento importante da concentração de  $OH$  sob o depósito.

Em alguns casos usam-se complexantes para tratamento da água da caldeira devido à capacidade que essas substâncias têm para complexar o cálcio e o magnésio, e assim evitarem a sua precipitação nas superfícies de transferência de calor. Porém, a capacidade dessas

substâncias formarem complexos também se manifesta com os íons ferro, pelo que, desde que exista um processo de produção destes íons, a capacidade de auto-passivação fica reduzida. Por outro lado, a decomposição térmica dos complexantes originará ácidos orgânicos que naturalmente atacam a magnetite e o aço macio.

Finalmente importa referir a *corrosão sob tensão*, devida à acção combinada de tensão mecânica e um ou mais factores químicos, como, por exemplo concentrações elevadas de  $OH^-$  (a conhecida "*fragilidade cáustica*", tão vulgar no passado, é um caso típico de corrosão sob tensão), e a *corrosão por fadiga* quando tensões cíclicas rompem a película passiva e expõem o aço ao ataque da água da caldeira.

### 5.2.3 Causas de corrosão

Proteger de modo eficaz uma caldeira implica garantir a existência de condições para o não desenvolvimento dos processos corrosivos. Para isso é fundamental conhecer as causas daqueles processos e evitá-las.

Em muitos casos, o processo corrosivo tem como causa imediata defeitos construtivos ou dos materiais. São comuns defeitos na costura dos tubos e nas soldaduras. Em costuras de tubos, o

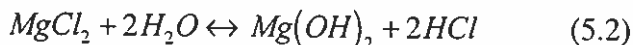
processo de corrosão manifesta-se quando as partes não estão metalurgicamente ligadas.

### 5.2.3.1 Corrosão “ácida”

Em algumas circunstâncias podemos ter a água da caldeira com elevada acidez. As causas mais comuns são as seguintes:

- neutralização incompleta da caldeira após uma lavagem ácida; esta situação é bastante perigosa, porque o ataque pode ser rápido se as quantidades de ácido não removido forem importantes;
- desmineralização incompleta por falta de capacidade da resina aniônica, ou contaminação com ácido regenerante, no caso de a água de compensação ser tratada pelo método da permuta iônica; por isso, e nestes casos, é importante ter em linha um condutivímetro e um medidor de pH que dê o alarme para prevenir contaminações acidentais da água da caldeira;
- contaminação da água de compensação, de alimentação ou dos condensados recuperados, com um ácido;
- contaminação da água da caldeira com produtos inorgânicos ou orgânicos que, nas condições de funcionamento da caldeira, originem ácidos; um exemplo é a produção local de ácidos em

águas ultra-puras, por hidrólise de sais, tal como a representada pela equação seguinte:



- introdução de ácidos por troca acidental de produtos usados no tratamento de água.

#### 5.2.3.2 Corrosão “cáustica”

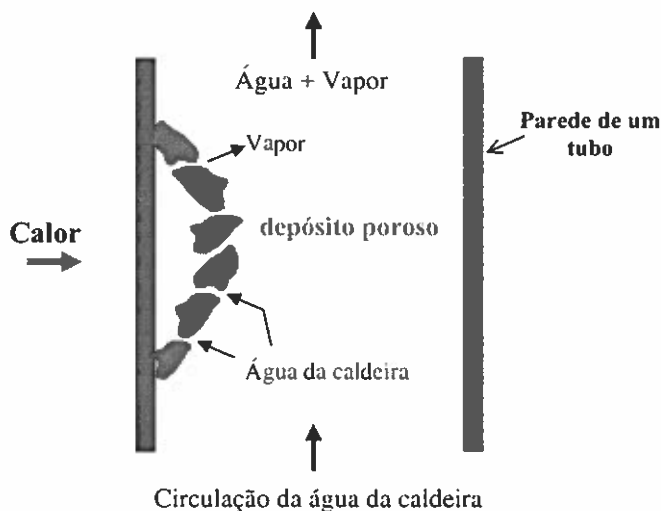
A corrosão “cáustica” localiza-se, geralmente, nos tubos das paredes de água e nas zonas de elevado fluxo de calor, nos tubos horizontais ou inclinados, em áreas sob depósito e nas zonas de transferência de calor junto dos bordos das soldaduras ou de outras barreiras que alterem o fluxo de água.

Este processo de corrosão ocorrerá sempre que se reúnam duas condições: 1) elevadas concentrações em *NaOH* (superiores a 10%); 2) altas temperaturas. Algumas situações podem promover a ocorrência de elevadas concentrações de *NaOH*. A formação de bolhas de vapor na superfície metálica produz pequenos depósitos dos sólidos dissolvidos na água da caldeira, que serão redissolvidos logo que a bolha se destaque. Porém, se a taxa de produção de bolhas for superior à velocidade de dissolução dos depósitos formados, o



que ocorrerá quando existirem zonas sobreaquecidas, formar-se-ão soluções concentradas. Outra situação de aumento de concentração ocorre quando existe uma linha de água, por exemplo em tubos horizontais, e aí se forma uma solução mais concentrada, por evaporação.

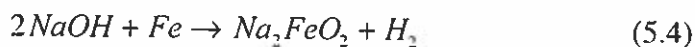
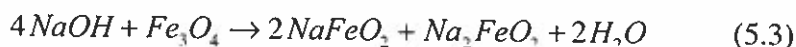
Um mecanismo muito comum observa-se com a formação de depósitos porosos e em que no seu interior se podem produzir soluções muito concentradas. Consideremos o esquema da figura 5.2.



**Figura 5.2** - Mecanismo de concentração da água da caldeira sob um depósito poroso

A existência de um depósito numa superfície de transferência de calor faz com que aí a temperatura aumente, incrementando, por conseguinte, a taxa local de vaporização. O vapor formado escapa-se

para o exterior do depósito e é substituído por água. Esta transporta alguns sólidos dissolvidos que irão concentrar a solução existente no interior do depósito. Quando a concentração em  $NaOH$  é muito elevada, é atacada, em primeiro lugar, a magnetite e depois o próprio aço, de acordo, respectivamente, com as reacções representadas pelas equações (5.3) e (5.4).



Como resultado do processo corrosivo, formam-se depressões semi-esféricas ou elípticas típicas que podem estar preenchidas com os produtos de corrosão. A superfície metálica atacada é, geralmente, lisa e com contornos arredondados. Por vezes também se nota a presença de depósito branco na área de formação do depósito original. Estes sais resultam da solução concentrada de hidróxido de sódio.

Para prevenir a corrosão “cáustica” devem evitar-se as suas causas, concretamente:

- reduzir o hidróxido de sódio disponível - este processo fundamenta um método de tratamento interno conhecido por fosfato-pH coordenado (ver cap. 8):

- prevenir a contaminação da água da caldeira com hidróxido de sódio ou com sais que possam originar aquela base; isso pode ocorrer por acidente na linha de desmineralização ou por contaminação na linha de condensados;
- prevenir as situações que geram soluções concentradas: evitar zonas sobreaquecidas (queimadores desajustados podem fazer com que a chama atinja uma determinada área); manter limpas as superfícies de transferência de calor; evitar a formação de linhas de água (o que é mais provável quando a purga é excessiva ou quando se dá uma redução da carga da caldeira e a velocidade de circulação da água na caldeira diminui).

### 5.2.3.3 Corrosão por oxigénio

Ao contrário do que se pensa, a corrosão induzida por oxigénio em caldeiras operando normalmente é muito rara, porque o oxigénio introduzido numa caldeira em operação escapa-se com o vapor. A solubilidade do oxigénio na água diminui com a temperatura e aumenta com o aumento da pressão na fase gasosa. No entanto, o primeiro efeito tende a ser preponderante: se, por exemplo, numa caldeira a operar a 60 bar, a água de alimentação contiver 0,03

mg/L de oxigénio dissolvido, na água da caldeira apenas permanecerá 0,00003 mg  $O_2$ /L (Barker, 1975).

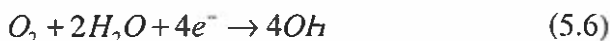
O processo de corrosão por oxigénio verifica-se com maior frequência em caldeiras paradas, sobretudo em áreas de acumulação da água resultante de condensação da humidade atmosférica. Por isso, em paragens, curtas ou prolongadas, deve proceder-se à drenagem de todas as partes da caldeira e aplicar um processo de conservação de caldeiras paradas (ver Apêndice B). Quando este problema de corrosão ocorre em caldeiras em funcionamento, as zonas mais atingidas são os aquecedores de água de alimentação, o economizador, o sobreaquecedor e a linha de condensados. Apenas em situações de elevadas concentrações de oxigénio são atacadas outras áreas, por exemplo, as linhas de separação água/vapor do ebulidor.

Já se referiu que a corrosão por oxigénio gera, vulgarmente, picaduras. Para que o processo se dê, três elementos devem estar presentes: a água, o oxigénio e a área metálica desprotegida. Reunidas estas condições mínimas, a velocidade do processo dependerá da concentração de sais dissolvidos na água, da concentração de oxigénio, da temperatura e do pH. A superfície desprotegida pode resultar da presença de um depósito, de uma lavagem ácida mal executada ou de fissuras produzidas na película de magnetite, sobretudo por tensões de origem metálica ou térmica.

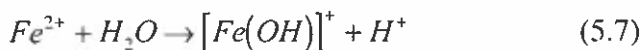
O processo de corrosão por oxigénio conduz à formação de picaduras. No seu interior ocorre apenas uma reacção anódica, produzindo os electrões necessários para as reacções catódicas. A reacção anódica de oxidação do ferro dá-se de acordo com a equação (5.5).



Na superfície metálica e na zona envolvendo a tampa da picadura dá-se a reacção catódica principal de redução do oxigénio, de acordo com a equação (5.6).



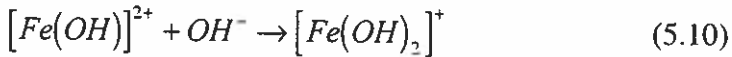
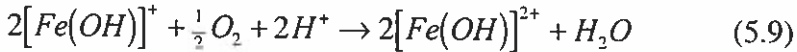
Entretanto, no interior da picadura o  $Fe^{2+}$  hidroliza, de acordo com a reacção representada pela equação (5.7), produzindo hidrogeniões e baixando o pH da solução que aí se encontra.



O hidrogenião pode ser reduzido noutras áreas catódicas no interior da picadura e produzir hidrogénio gasoso que se escapará.

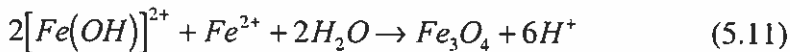


Nas zonas acessíveis ao oxigénio, isto é, junto da cobertura da picadura, dão-se reacções de oxidação conforme as equações (5.9) e (5.10).



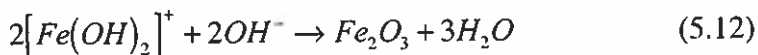
A equação (5.9) mostra que a reacção correspondente é favorecida em meio ácido, pelo que é provável a sua ocorrência sob a cobertura da picadura. O complexo formado nessa reacção pode reagir com o  $Fe^{2+}$  dando origem a um precipitado negro de magnetite.

Repare-se (equação (5.11)) que, como consequência desta reacção, o pH no interior da picadura baixará ainda mais.



Na parte exterior da picadura, o complexo  $[Fe(OH)_2]^+$ , na presença do ião hidróxido, causará a formação de um precipitado

avermelhado de sesquióxido de ferro, de acordo com a equação (5.12).



Convém, em resumo, sublinhar dois importantes aspectos:

- no interior da picadura forma-se uma solução ácida e muito condutiva que facilita a dissolução do ferro e o transporte de cargas eléctricas;
- a “tampa” de óxidos formada na picadura impede a difusão da solução ácida para o exterior e a sua neutralização pela solução alcalina aí presente;

Estes dois pormenores fazem com que a reacção seja auto-catalítica e que o processo prossiga até à completa perfuração do metal. Este tipo de corrosão pode ser identificada pelas cores da cobertura da picadura, em que a parte exterior é avermelhada e o seu interior negro.

A prevenção deste tipo de corrosão faz-se removendo o oxigénio da água de alimentação à caldeira, conforme se indica adiante (Cap. 7).

#### 5.2.3.4 Corrosão sob tensão

Este tipo de corrosão ocorre quando o aço está submetido a uma tensão próxima do seu limite de elasticidade e em contacto com uma solução agressiva nas condições de operação. No passado, esta situação era muito comum em caldeiras com água muito alcalina (concentrações em hidróxido de sódio superiores a 5%), e com sílica dissolvida; estas condições davam origem a problemas de craqueamento, conhecidos por “*fragilidade cáustica*”, resultando, por vezes, em graves explosões. Numa caldeira, esta forma de corrosão é mais provável nas áreas mandriladas, nas curvas, etc., e, sobretudo, nas zonas em que, por qualquer motivo, se encontra água da caldeira muito concentrada.

As tensões intervenientes num processo deste tipo tanto podem ser aplicadas (exemplo: a causada pela pressão interna) como residuais (exemplo: as resultantes da construção, como a soldadura, a mandrilagem, etc.). Em caldeiras, o aço é extremamente sensível a este tipo de corrosão, quando o meio é muito alcalino e concentrado.

A corrosão sob tensão é de difícil identificação por inspecção visual. É por isso que ironicamente é designada por “corrosão catastrófica” já que, normalmente, “só se revela depois de rebentar”. No entanto, pode ser detectada por meio de corantes penetrantes, por ultra-sons, etc..



### 5.2.3.5 Corrosão por fadiga

A corrosão por fadiga pode ocorrer em caldeiras que operem em condições de sobrecarga, com frequentes variações de carga ou quando usadas descontinuamente. Paragens e arranques rápidos promovem este tipo de ataque. Este processo corrosivo é ainda favorecido nos casos em que o pH é baixo e a concentração de oxigénio elevada.

O desenvolvimento de tensões cíclicas por aquecimentos e arrefecimentos sucessivos faz romper a película protectora de magnetite, abrindo pequenas fissuras; exposto o metal à acção corrosiva da água, torna-se possível a formação de uma nova capa de óxidos. A sequência destruição/formação da película de óxidos faz com que a fissura se propague através da parede do tubo, até à sua ruptura.

O craqueamento dá-se numa direcção perpendicular à direcção da tensão principal. Se esta é a pressão interior, as fissuras são longitudinais; se a tensão principal resulta da expansão do tubo, as fissuras são transversais. Quando existem picaduras, estas actuam como zona de concentração das tensões.

O craqueamento devido a corrosão por fadiga localiza-se preferencialmente nas paredes de água, tubos do sobreaquecedor,

reaquecedor e economizador. Pode também acontecer nas ligações a colectores, e em tubos próximos dos sopradores, quando existem.

Este tipo de corrosão pode ser minimizado controlando a existência de tensões cíclicas e os factores ambientais que favorecem o processo. Em alguns casos, pode ser necessário efectuar alterações mecânicas à caldeira, como, por exemplo, reduzir restrições às dilatações e contracções térmicas.

#### 5.2.3.6 Corrosão-erosão

Mais comum no lado fumos, junto dos sopradores, quando existem, ou nas zonas de passagem das cinzas volantes, este tipo de corrosão também pode existir, mas muito raramente, no lado água da caldeira. Neste caso, é mais frequente na linha de água de alimentação e, sobretudo, na de vapor.

O fenómeno de corrosão-erosão resulta em perda de metal provocada pelo impacto de um sólido ou de um fluído que se movimenta a alta velocidade. A taxa de perda de material está relacionada com a velocidade e com o ângulo de impacto do agente erosivo.

O vapor a altas velocidades e elevadas temperaturas actua, quando incide apropriadamente, como uma lâmina que desgastará paulatinamente o material até à sua ruptura. As turbinas, pelas altas

velocidades a que operam, são peças de elevada susceptibilidade a este processo.

Na linha da água de alimentação este fenómeno observar-se-á nas áreas em que a água circula a maiores velocidades e, concretamente, nos impulsores das bombas. A presença de partículas sólidas ou gases na água agrava o processo.

A cavitação pode ser tomada como um caso particular da corrosão-erosão. Este fenómeno deve-se à destruição das películas passivas por colapso de bolhas de vapor nas pás do impulsor de uma bomba. A formação desse vapor na zona de aspiração resulta de a tensão de vapor ser superior à pressão local.

#### 5.2.3.7 Corrosão por complexantes

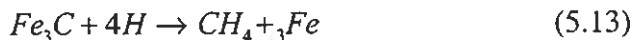
A corrosão por complexantes relaciona-se com a dificuldade de se formar uma película passiva devido à complexação do ião metálico formado na reacção anódica. Esta situação ocorre quando a solução em contacto com a superfície metálica contém produtos, como o nitrilotriacetato de sódio (*NaNTA*) ou o etilenodiaminotetracetato de sódio (*NaEDTA*), usados no tratamento interno (capítulo 8). Esta forma de corrosão é caracterizada por uma redução generalizada da espessura da parede metálica, e é mais

notável em áreas sujeitas a tensões, como é o caso das zonas mandriladas, arestas de separadores, etc..

### 5.2.3.8 Craqueamento por hidrogénio

Admite-se que este tipo de corrosão só se dê em caldeiras que funcionem a pressões superiores a 7 MPa. Para que ocorra, é necessário uma fonte de átomos de hidrogénio, que poderá ser um processo corrosivo ou a decomposição de um produto, como, por exemplo, a hidrazina. O mais vulgar é este tipo de ataque ocorrer como resultante de outro processo corrosivo, em áreas de elevado fluxo térmico, e em zonas sujas de tubos horizontais.

Como se depreende do referido, a produção de hidrogénio atómico resulta na maioria dos casos de um de dois processos: corrosão “cáustica” ou corrosão “ácida”. O hidrogénio libertado difunde-se no interior do aço e reagirá, na superfície dos grãos ou inclusões do aço, para produzir hidrogénio molecular ou, com o carboneto de ferro, para produzir metano, de acordo com a equação (5.13)



Como nem o hidrogénio molecular nem o metano têm capacidade para se difundirem no aço, a sua acumulação separará os grãos, produzindo micro-craqueamentos intra-granulares. O evoluir do processo fará com que o metal ceda e rompa, geralmente com destaque de uma porção do tubo.

A prevenção deste tipo de corrosão consiste fundamentalmente na prevenção de outros processos de corrosão, em particular a corrosão “cáustica” e a “ácida”.

#### **5.2.4 Métodos para reduzir a corrosão em caldeiras**

Eliminar as suas causas será, sem dúvida, a melhor forma de reduzir a extensão de um processo corrosivo qualquer, e nomeadamente em caldeiras.

Em meios aquosos alcalinos, a elevadas temperaturas, e com baixa concentração de oxigénio, as velocidades de corrosão são muito baixas desde que as superfícies metálicas estejam limpas. Estas condições fundamentam as técnicas de tratamento de água de caldeira, que deverão almejar os seguintes objectivos:

- na água de alimentação: reduzir as concentrações de oxigénio, de hidrazina, de sólidos dissolvidos e em suspensão, de cálcio, de magnésio, de ferro, de cobre, de

sílica e de matéria orgânica; corrigir o pH para o intervalo 8,5-9,2;

- na água da caldeira: controlar o pH, a alcalinidade, a concentração de sólidos dissolvidos, de fosfato, de complexantes;
- nos condensados: controlar o pH.

## **5.3 Sujamento**

### **5.3.1 Aspectos gerais**

A água de alimentação a uma caldeira contém partículas, dissolvidas ou em suspensão, geralmente em concentrações muito baixas mas em quantidade suficiente para participarem em processos de sujamento. Em muitos casos, não é economicamente vantajoso reduzir a concentração desses contaminantes, pelo que o tratamento da água da caldeira deve ter capacidade para impedir o sujamento das superfícies de transferência de calor. A situação é de mais difícil domínio no caso de contaminações acidentais por deficiências nos processos de tratamento de água de compensação, por contaminação dos condensados recuperados ou mesmo por troca de reagentes do tratamento.

Tradicionalmente, um dos principais objectivos do tratamento de águas de caldeiras é impedir o sujamento das superfícies de transferência de calor. Esse sujamento pode ocorrer em qualquer ponto da caldeira, nomeadamente nas linhas de água de alimentação, na caldeira propriamente dita, no sobreaquecedor, na turbina, nas linhas de vapor e nas de condensados. O sujamento do sobreaquecedor e das linhas de vapor, da turbina e de condensados deve-se, em geral, a arrastamentos ou à contaminação com água de atemperamento<sup>1</sup> ou para saturação do vapor.

Nas caldeiras, o sujamento manifesta-se sob a forma de lamas, depósitos e incrustações. As lamas, que resultam da formação de precipitados no seio da água da caldeira, depositam-se nas zonas mais baixas da caldeira. Depois de sedimentadas tendem, por um processo de agregação e endurecimento, a formar depósitos cuja tenacidade depende da natureza das lamas e das taxas locais de transmissão de calor. Os depósitos são geralmente porosos e apresentam resistências elevadas à transferência de calor.

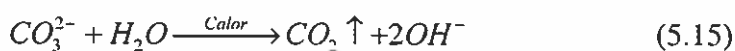
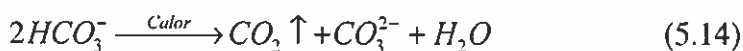
Teremos incrustações quando a precipitação se dá directamente sobre a superfície metálica e se formam depósitos fortemente aderentes e duros.

---

<sup>1</sup> Atemperamento – adição de água ao vapor para controlo da sua temperatura

### 5.3.2 Mecanismo de formação de depósitos e incrustações

Os contaminantes da água de alimentação apresentam-se dissolvidos ou como sólidos em suspensão. Estes últimos podem, após agregação, depositar e formar lamas. Algumas das substâncias dissolvidas precipitarão por se ter ultrapassado o seu limite de solubilidade. Este limite pode ser ultrapassado por três razões: 1) - porque o produto de solubilidade da substância em causa diminui quando a temperatura aumenta, isto é,  $\frac{dS}{dT} < 0$ , em que  $S$  representa a solubilidade da substância e  $T$ , a temperatura; neste caso diremos que as substâncias têm solubilidade invertida; 2) - porque, por evaporação, a sua concentração aumentou; e 3) - por formação de novas partículas nas condições de operação da caldeira; é o caso da formação, por acção térmica, dos iões carbonato e hidróxido, a partir do hidrogenocarbonato presente na água de alimentação, como o mostram as equações (5.14) e (5.15). Em qualquer dos casos, a precipitação de uma dada substância é favorecida nas superfícies de transferência de calor: porque estas se encontram a temperaturas mais elevadas, e porque é aí que se desenvolvem bolhas de vapor, criando localmente soluções altamente concentradas.





As incrustações aderentes e duras formam-se por precipitação e cristalização directa sobre as superfícies de transferência de calor, e sempre com baixas velocidades de reacção. A velocidade de crescimento da incrustação depende directamente da taxa de transmissão de calor e da concentração dos elementos precipitantes. A constituição das incrustações depende da composição da água de compensação, do tratamento químico aplicado à água da caldeira e da concentração da película de água junto à superfície metálica.

### **5.3.3 Natureza do sujamento**

Numa caldeira podem aparecer depósitos constituídos por substâncias solúveis em água, mas na grande maioria dos casos o sujamento é devido a substâncias insolúveis. Os principais compostos que formam depósitos e incrustações são o carbonato de cálcio, o hidróxido de magnésio, o sulfato de cálcio, a sílica, e os óxidos de ferro. Os compostos de cálcio predominam nos depósitos encontrados em caldeiras de baixa pressão, enquanto em caldeiras de média e alta pressão o predomínio é dos compostos de ferro. No quadro 5.3 apresentam-se os principais constituintes identificados por difracção de raios X em depósitos de caldeiras.

**Quadro 5.3** - Constituintes de depósitos e incrustações identificados por difracção de raio X (segundo Metcalf, 1973)

Constituinte	Fórmula molecular
Acmite	$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$
Analcite	$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$
Anidrite	$CaSO_4$
Aragonite	$CaCO_3$
Brucite	$Mg(OH)_2$
Calcite	$CaCO_3$
Cancrinite	$Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 9SiO_2 \cdot 3H_2O$
Hematite	$Fe_2O_3$
Hidroxiapatite	$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$
Magnetite	$Fe_3O_4$
Noselite	$4Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot SO_4$
Pectolite	$Na_2O \cdot 4CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$
Quartzo	$SiO_2$
Serpentina	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Thenardite	$Na_2SO_4$
Wallastonite	$CaSiO_3$
Xonotlite	$CaO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$

### 5.3.3.1 Sujamento com sais de cálcio

O carbonato de cálcio aparece nos depósitos encontrados em caldeiras sob diferentes formas: *aragonite*, que cristaliza no sistema ortorrômbico; *calcite*, mais comum, que cristaliza no sistema

triclínico. A solubilidade do carbonato de cálcio é muito baixa e diminui com o aumento de temperatura. No quadro 5.4 são apresentados valores de solubilidade do carbonato de cálcio, em água, para diferentes temperaturas (valores determinados por Straub, em 1933, e citados por Germain *et al.*, 1972).

O carbonato de cálcio é completamente insolúvel em hidróxido de sódio entre 160°C e 330°C. Forma incrustações friáveis e muito mais facilmente elimináveis do que as de sulfato de cálcio. A lavagem ácida da caldeira é eficaz para a sua remoção.

**Quadro 5.4** - Valores de solubilidade do carbonato de cálcio, em água, a diferentes temperaturas (Germain *et al.*, 1972)

Temperatura, °C	183	225	260	335
Solubilidade, mg/L	25	14	11	8

O sulfato de cálcio aparece, em caldeiras, em três formas: *gesso*,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , que cristaliza no sistema monoclínico e só se produz em frio; o *hemihidrato*,  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , hexagonal, que se pode encontrar em caldeiras operando a baixa pressão; *anidrite*,  $CaSO_4$ , que cristaliza no sistema ortorrômbico, e é a forma mais vulgar em depósitos de caldeiras.

A solubilidade do sulfato de cálcio diminui quando se aumenta a temperatura. Straub (1933) determinou a solubilidade do sulfato de cálcio em água, a diferentes temperaturas, obtendo os

resultados que constam do quadro 5.5 e são citados por Germain *et al.* (1972).

O sulfato de cálcio produz, de um modo geral, incrustações muito duras. Os depósitos de sulfato de cálcio são igualmente duros e difíceis de remover.

O hidróxido de cálcio raramente aparece em depósitos de caldeiras.

**Quadro 5.5** - Valores de solubilidade do sulfato de cálcio, em água, a diferentes temperaturas (Germain *et al.*, 1972)

Temperatura, °C	80	120	160	180	200	225	260	335
Solubilidade, mg/L	1100	460	180	130	118	70	46	31

### 5.3.3.2 Sujamento com compostos de magnésio

Em caldeiras o magnésio precipita, quase sempre, como hidróxido, cristalizando sob a forma de *brucite*, que tem solubilidade muito baixa, em água: 4 mg/L a 110°C e 0,8 mg/L a 220°C. Na forma de carbonato é muito raro encontrá-lo em depósitos de caldeira.

Em caldeiras de alta pressão, e na presença de alumínio, a sílica pode precipitar como sílico-aluminato de sódio,  $4SiO_2.Na_2O.Al_2O_3.2H_2O$ , ou *analcite*, que tem aspecto de vidro transparente e é um depósito muito duro.

### 5.3.3.3 Sujamento com compostos de ferro

A presença de óxidos de ferro na superfície de transferência de calor, além de originar sobreaquecimentos localizados, pode promover excelentes condições para o desenvolvimento de processos corrosivos.

Os óxidos de ferro podem ser introduzidos na caldeira pela água de alimentação ou produzidos no seu interior em áreas envolvidas na corrosão. É evidente que a prevenção do sujamento por óxidos de ferro passará por reduzir a sua concentração na água de alimentação, quer tratando a água de compensação quer tratando os condensados recuperados. Outra medida preventiva será, obviamente, manter a superfície metálica da caldeira protegida, sob o ponto de vista da corrosão. Um outro método consiste na adição à água da caldeira de produtos (dispersantes e complexantes) com capacidade para impedir a agregação dos óxidos de ferro.

### 5.3.4 Efeito do sujamento no sobreaquecimento de tubos

O rompimento de tubos deve-se, em grande parte dos casos, à formação de depósitos e incrustações, sobretudo quando a sua quantidade é suficiente para impedir a recirculação de água. Nestas

circunstâncias, observa-se um sobreaquecimento rápido com plastificação do aço e sua ruptura. Temperaturas do aço superiores a 450 °C afectam, por descarburização, as propriedades mecânicas do aço e por acção da pressão interna o tubo romperá. Como se justificará mais adiante, em detalhe, com cargas térmicas de  $6 \times 10^4 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  ( $70 \text{ kW}/\text{m}^2$ ) toleram-se espessuras de depósito de 0,15 a 0,2 mm o que, para massa volúmica do depósito de  $3000 \text{ kg}/\text{m}^3$ , corresponde a um sujamento de 0,4 a 0,6  $\text{kg}/\text{m}^2$ .

Apesar da temperatura da fornalha de uma caldeira ser da ordem dos 1200-1500°C, em condições normais a temperatura da parede de um tubo está 50°C a 70°C acima da temperatura de saturação da água nas condições operatórias da caldeira. Sendo constante a temperatura da água num dado ponto, a existência de uma resistência suplementar à transferência de calor faz com que a temperatura da parede aumente em dezenas, por vezes centenas, de graus, dependendo esse aumento, da espessura da incrustação e da sua natureza.

Os depósitos e incrustações formados em superfícies de transferência de calor têm condutividades térmicas muito baixas; os depósitos porosos são os que apresentam valores mais baixos de condutividade, já que os poros ficam preenchidos com vapor de água, que, como um gás, oferece grande resistência à transferência de calor. Por outro lado, a presença de depósitos e incrustações faz com que a rugosidade do tubo aumente e o seu diâmetro diminua; os

dois efeitos traduzem-se necessariamente num aumento da perda de carga e, conseqüentemente, na diminuição da velocidade da água. Esta diminuição reduz a capacidade de arrefecimento do tubo e favorece as condições de formação de incrustações.

No quadro 5.6 apresentam-se as condutividades térmicas de alguns metais e ligas, e a título comparativo, as condutividades de substâncias que geralmente aparecem no sujamento retirado do lado água de caldeiras.

Como já foi referido, o sujamento provoca sobreaquecimento do aço. Esse sobreaquecimento dependerá do fluxo de calor, da condutividade térmica e da espessura do depósito. Para depósitos de pequena espessura, que representaremos por  $\Delta x$ , pode aplicar-se a equação (5.16) para determinação do fluxo de calor,  $\phi$ ,

$$\phi = \frac{k(T_2 - T_1)}{\Delta x} = h(T_1 - T_0) \quad (5.16)$$

em que  $k$  é a condutividade térmica do depósito,  $W/(m.^{\circ}C)$ .  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  ( $^{\circ}C$ ), representam as temperaturas do seio da água da caldeira, da superfície do depósito em contacto com a água da caldeira e da parede interior do tubo, respectivamente, e  $h$ , o coeficiente pelicular de transferência de calor para o filme de água em contacto com o depósito. Por razões que se prendem com a operação normal da

caldeira, a temperatura da água é controlada e, portanto,  $T_0$  é constante.

**Quadro 5.6** - Condutividade térmica de alguns materiais, segundo Porte e Herro, 1991

Material	Condutividade térmica W/(m.°C)
Aço inoxidável 304 (500 °C)	22
Cobre (temp. ambiente)	420
Aço carbono (0,23 C, 0,64 Mn) (temp. ambiente)	55
Alumínio (temp. ambiente)	235
Analcite	0,19
Carbonato de cálcio	0,14
Fosfato de cálcio	0,55
Sulfato de cálcio	0,21
Óxido de ferro (III)	0,09
Magnetite	0,45
Óxido de magnésio	0,17
Fosfato de magnesio	0,33
Serpentina ( $3MgO.2SiO_2.2H_2O$ )	0,16
Sílica	0,24

Partindo da equação (5.16) pode calcular-se a temperatura do metal,  $T_2$  na presença de um depósito, como:

$$T_2 = T_0 + \phi \left( \frac{\Delta x}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad (5.17)$$



O sobreaquecimento da parede interna do tubo,  $(T_2 - T_1)$ , será então

$$T_2 - T_1 = \phi \frac{\Delta x}{k} \quad (5.18)$$

As caldeiras apresentam normalmente fluxos de calor entre  $10 \text{ kW/m}^2$  e  $120 \text{ kW/m}^2$ . Alguns tubos podem receber fluxos de calor da ordem de  $200 \text{ kW/m}^2$ .

Vejamos qual o sobreaquecimento  $(T_2 - T_1)$  de um tubo de aço macio da parede de água de uma caldeira que opere à pressão de  $6,4 \text{ MPa}$  ( $T_0 = 280^\circ\text{C}$ ), com  $\phi = 23 \text{ kW/m}^2$  e  $h = 10 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ , provocado por um depósito de  $\text{CaCO}_3$  ( $k = 0,14 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ ) com a espessura de  $1 \text{ mm}$ .

Pela equação (5.18), vem

$$T_2 - T_1 = \frac{23000 \times 1 \times 10^{-3}}{0,14} = 164^\circ\text{C}$$

O valor de  $T_1$  pode também ser calculado através da equação (5.16), resultando

$$T_1 = \frac{23000}{10000} + 280 = 283^\circ\text{C}$$

A temperatura do aço será então, na parede interna, de 447°C. O aumento de temperatura tem, sobre o aço macio, um efeito imediato de diminuição da sua resistência mecânica. Por exemplo, e para aquele material, a sua carga de ruptura passa de 500 N/mm<sup>2</sup> a 250°C, para 400 N/mm<sup>2</sup> a 400°C e 130 N/mm<sup>2</sup> a 600°C. Como os tubos da caldeira estão submetidos a tensões de 60 a 100 N/mm<sup>2</sup>, por razões de segurança a temperatura do metal não deve ultrapassar os 450°C. Como a temperatura calculada está próxima deste limite, se o depósito tiver uma massa volúmica de 3000 kg/m<sup>3</sup>, poderíamos aceitar como limite máximo para o sujamento da superfície metálica, nestas condições, o valor 3 kg/m<sup>2</sup>.

Para se reconhecer a influência que a natureza e espessura de um depósito têm na elevação de temperatura da parede interna de um tubo de uma caldeira, apresentam-se no quadro 5.7 os valores calculados (através da equação (5.18)) do sobreaquecimento em tubos de aço, para diferentes depósitos, com diferentes espessuras, e para diferentes valores do fluxo de calor. Desse quadro retira-se, de imediato, uma conclusão: em caldeiras com elevados fluxos de calor, depósitos com pequena espessura podem provocar importantes sobreaquecimentos.

**Quadro 5.7 - Valores de sobreaquecimento da parede de um tubo de caldeira provocado por sujamento**

Fluxo de calor (kW/m <sup>2</sup> )	Condutividade térmica do depósito (W/m.°C)	Espessura do depósito (mm)	Sobreaquecimento (°C)
10	0,1	0,5	50
	0,1	1	100
	0,1	3	300
	0,5	0,5	10
	0,5	1	20
	0,5	3	60
	1	0,5	5
	1	1	10
	1	3	30
	2	0,5	2,5
	2	1	5
	2	3	15
	20	0,1	0,5
0,1		1	200
0,1		3	600
0,5		0,5	20
0,5		1	40
0,5		3	120
1		0,5	10
1		1	20
1		3	60
2		0,5	5
2		1	10
2		3	30

O enfraquecimento do aço por elevação da temperatura faz com que ele vá “inchando” por acção da pressão interna e forme as vulgarmente designadas *mamas*. Essa dilatação implica a diminuição progressiva da espessura até à sua ruptura. A fissura provocada por

sobreaquecimento lento ocorre quase sempre longitudinalmente. Pelo contrário, o sobreaquecimento rápido, com origem na interrupção do arrefecimento do material devido à impossibilidade de circulação de água por acumulação excessiva e rápida de um depósito, resulta na plastificação do metal com expansão até à ruptura violenta. A fissura, neste caso, envolve a área atingida que se apresenta com espessura muito reduzida quando comparada com a original.

Além de o sobreaquecimento estar na origem da ruptura de tubos, ele está, também, na génese de processos corrosivos quer no lado água quer no lado fogo.

### **5.3.5 Métodos de prevenção do sujamento em caldeiras**

Como já se referiu na secção 5.2.4, relativamente à corrosão, o sujamento deve ser prevenido atacando as suas causas. Assim, três tipos de medidas são decisivas: 1) utilizar água de compensação com qualidade ajustada; 2) evitar contaminações dos condensados recuperados, nomeadamente com produtos de corrosão; tratar e controlar a água da caldeira de modo a reduzir ao mínimo as condições favoráveis à formação de sujamento na caldeira.

Nos capítulos seguintes apresentam-se os diferentes métodos para tratar a água de compensação, água de alimentação, água da caldeira e condensados.

## 5.4 Arrastamentos

Entende-se como boa condução de uma caldeira, entre outras condições, produzir vapor de elevada qualidade, isto é, satisfazendo os requisitos no que respeita à produção, à pressão, à temperatura, e à isenção de impurezas.

Quando quaisquer das impurezas contidas na água da caldeira estão presentes no vapor diz-se que houve *arrastamentos* da água da caldeira. A *pureza* do vapor, que não deve ser confundida com a “*qualidade do vapor*”<sup>1</sup>, mede a quantidade de sólidos, líquidos ou gases nele presente. Como o vapor é geralmente muito puro a concentração dessas impurezas mede-se, quase sempre, em ppb (partes por bilião,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Muitas são as causas da contaminação do vapor. Alguns contaminantes resultam da sua separação da água da caldeira - *contaminantes voláteis*; outros resultam da evaporação de água da caldeira arrastada; outros ainda poderão ser introduzidos pela água de má qualidade usada no controlo da temperatura do vapor sobreaquecido (atemperamento).

O arrastamento é justificado pelos seguintes factores:

---

<sup>1</sup> *Qualidade do vapor* é a razão entre a massa de “vapor seco” e a soma das massas de “vapor seco” e de humidade.

- concentração excessiva da água da caldeira;
- deficiente qualidade da água de compensação;
- contaminação dos condensados;
- desgaseificação deficiente;
- contaminação da água da caldeira com óleos e gorduras;
- produções de vapor acima da capacidade da caldeira;
- condução da caldeira com nível alto;
- turbulência excessiva no barrilete superior;
- aumento rápido da carga da caldeira ou diminuição brusca da pressão por repentina e excessiva chamada de vapor;
- velocidades elevadas de escape do vapor no ebulidor da caldeira;
- avarias no sistema de limpeza do vapor.

O anidrido carbónico, a sílica, a hidrazina, amoníaco e aminas são os contaminantes voláteis mais comuns, embora possam aparecer outros em menores quantidades e mais raramente, tais como o anidrido sulfuroso, o sulfureto de hidrogénio, etc.. O anidrido carbónico, que é a causa de corrosão mais importante nas linhas de condensados, tem origem na contaminação da água de alimentação e, sobretudo, na decomposição térmica de hidrogenocarbonato, carbonato e alguns compostos orgânicos.

O amoníaco pode surgir como contaminação da água de alimentação, por adição deliberada para tratamento da água da

caldeira ou dos condensados, ou por decomposição de alguns compostos presentes na água da caldeira, como a hidrazina.

O anidrido sulfuroso e o sulfureto de hidrogénio resultarão da decomposição do sulfito a altas temperaturas. É improvável que eles sejam introduzidos na caldeira através da água de alimentação, excepto se houver contaminação de condensados.

O aparecimento de sílica no vapor é, sem dúvida, a contaminação mais importante nos sistemas de média/alta pressão e que incluem uma turbina para a produção de energia eléctrica. O problema pode ser tão mais grave quanto mais alta for a pressão em jogo, pois a solubilidade da sílica e de outras substâncias no vapor aumenta com a temperatura. É muito provável que a sílica deposite nas pás de turbinas se a sua concentração no vapor for superior a 20 ppb. Essa deposição acarretará uma diminuição da eficiência da turbina e, em casos extremos, poderá conduzir à sua deterioração.

A concentração de sílica no vapor depende das características da água da caldeira, em particular do pH e da concentração de sílica, e da temperatura ou, o que é o mesmo, da sua pressão. Okazaki (1985) refere que a concentração de sílica no vapor depende fundamentalmente da pressão de funcionamento e da concentração de sílica na água da caldeira e apresenta a seguinte relação:

$$\log|SiO_2|_{\text{vapor}} = 0,138 \cdot P + \log|SiO_2|_{\text{caldeira}} - 3,6 \quad (5.19)$$

em que  $|SiO_2|_{vapor}$  e  $|SiO_2|_{caldeira}$  são, respectivamente, as concentrações (mg/L) de sílica no vapor e na água da caldeira e  $P$  a pressão de funcionamento, MPa.

Se, por exemplo, fizermos  $|SiO_2|_{vapor} \leq 0,020 \text{ mg } SiO_2/L$  e  $P = 6,4 \text{ MPa}$ , teremos:

$$|SiO_2|_{caldeira} \leq 10^{1,9 - 0,138 \times 6,4} = 10,4 \text{ mg } SiO_2/L \quad (5.20)$$

**Quadro 5.8** – Valores máximos de sílica na água da caldeira, de acordo com as normas da ASME

Pressão, psi (MPa)	Concentração máxima de sílica na água da caldeira, mg SiO <sub>2</sub> /L
0 – 300 (0 – 2,0)	150
301 – 450 (2,0 – 3,5)	90
451 – 600 (3,5 – 4,0)	40
601 – 750 (4,0 – 5,0)	30
751 – 900 (5,0 – 6,0)	20
901 – 1000 (6,0 – 6,8)	8
1001 – 1500 (6,8 – 10,0)	2
1501 – 2000 (10,0 – 13,6)	1

Na prática, e por razões de segurança, o limite de controlo é inferior ao dado pela equação (5.19). Os valores geralmente aceites



para a concentração máxima de sílica na água da caldeira são apresentados no quadro 5.8.

Como se referiu, a contaminação do vapor pode ser devida a arrastamento de água da caldeira e nessas circunstâncias os contaminantes do vapor serão os componentes presentes na água, nomeada e predominantemente, sais de sódio, hidróxido de sódio e sílica. Quando água arrastada adere às paredes dos tubos do sobreaquecedor e é evaporada, origina depósitos que aumentarão a temperatura do aço, levando à sua ruptura. Por sobreaquecimento do vapor a água arrastada evaporará e aquele passará a conter partículas sólidas. Estes sólidos, ao serem transportados pelo vapor a velocidades entre os 20 e os 30 m.s<sup>-1</sup>, provocarão erosão, corrosão-erosão e sujamento. Quando o vapor arrasta grandes quantidades de água os choques térmicos podem originar danos diversos, nomeadamente fissuras.

Os arrastamentos de água da caldeira ou de espécies nela presentes manifestam-se de três formas diferentes: *projecção*, *espuma*, *sublimação*.

A *projecção* resulta da evaporação violenta e sempre que há uma variação brusca de carga, de pressão ou de temperatura. É um fenómeno semelhante ao que acontece quando se retira a tampa a uma garrafa de refrigerante gaseificado à pressão em que o destacar das bolhas gasosas arrasta o líquido.

A formação de *espuma* depende da concentração e natureza dos sais dissolvidos. O carbonato de sódio, por exemplo, para a mesma concentração provoca mais espuma do que cloreto de sódio ou o sulfato de sódio. Os compostos orgânicos, sobretudo aqueles que podem ser saponificados em meio alcalino, contribuem fortemente para o desenvolvimento da espuma. A soda cáustica e os fosfatos promovem também a formação de espuma. A prevenção da espuma obriga a limitar a concentração de algumas espécies na água da caldeira, como se indica no quadro 5.9.

**Quadro 5.9** - Limites recomendados pela “American Boiler Manufacturers Association” para alguns parâmetros da água da caldeira

Pressão, psi (MPa)	Sólidos dissolvidos totais, mg/L	Alcalinidade M mg $CaCO_3/L$	Sólidos em suspensão totais mg $CaCO_3/L$
0 – 300 (0 – 2,0)	3500	700	300
301 – 450 (2,0 – 3,5)	3000	600	250
451 – 600 (3,5 – 4,0)	2500	500	150
601 – 750 (4,0 – 5,0)	2000	400	100
751 – 900 (5,0 – 6,0)	1500	300	60
901 – 1000 (6,0 – 6,8)	1250	250	40
1001 – 1500 (6,8 – 10,0)	1000	200	20
1501 – 2000 (10,0 – 13,6)	750	150	10
> 2.000 (>13,6)	500	100	5

A *sublimação* ou, mais correctamente, a passagem para a fase gasosa de algumas substâncias depende da temperatura da água da

caldeira. Por esse motivo, esta forma de contaminar o vapor ganha importância para sistemas de média/alta pressão e para substâncias solúveis no vapor naquelas condições. O caso mais sério é o da sílica, que já referimos anteriormente.

Os arrastamentos de água e sais da água pelo vapor determinam o estado de conservação das turbinas e, porque reduzem o tamanho das passagens de vapor nas pás fixas e móveis, aumentam significativamente as perdas de carga diminuindo a eficiência da turbina. Podem ocorrer situações mais graves que se prendem com perturbações mecânicas ocasionadas pela distribuição irregular dos depósitos. Pode ainda haver efeitos químicos que resultam na corrosão dos materiais de fabrico da turbina, especialmente quando se depositam cloretos.

Quando o vapor é admitido a uma turbina ele pode arrastar sais na forma de partículas sólidas, em fusão, formando gotículas, e dissolvidos no vapor. Logo que este entra na turbina dá-se a sua aceleração para velocidades da ordem da centena de metros por segundo. Nestas circunstâncias as gotículas de sais fundidos aderem de imediato às pás e aí se mantêm na forma líquida ou sólida. As partículas sólidas que o vapor arrasta podem então ser incorporadas, por adesão, naquela sujidade, engrossando-a. Os contaminantes solúveis no vapor depositam-se preferencialmente nas zonas da turbina de pressão mais baixa.

A natureza dos depósitos nas pás de uma turbina depende, além da composição da água da caldeira, da temperatura de cada andar. Em geral predominam os silicatos de sódio, o cloreto de sódio e sílica, esta na forma cristalina ou amorfa. A sílica predomina nas zonas de alta pressão, enquanto os sais solúveis predominam nas de baixa pressão.

A melhor forma de prevenir os depósitos em turbinas consiste em limitar a concentração das espécies presentes. No quadro 5.10 apresentam-se os limites recomendados pela VGB (entidade alemã que regula o uso de equipamento produtor e utilizador de vapor) para turbinas de centrais térmicas. No quadro 5.11 indicam-se idênticos limites para algumas turbinas industriais.

**Quadro 5.10** – Limites para a qualidade de vapor para turbinas de centrais térmicas, de acordo com as recomendações da VGB

Parâmetro	Limite máximo
Sódio, $\mu\text{g Na/L}$	10
Cobre total, $\mu\text{g Cu/L}$	3
Sílica, $\mu\text{g SiO}_2/\text{L}$	20
Condutividade <sup>1</sup> , $\mu\text{S/cm}$	0,2
Ferro total Total, $\mu\text{g Fe/L}$	20

<sup>1</sup> Condutividade, em contínuo, da amostra após passagem em resina catiónica forte na forma H

**Quadro 5.11 – Qualidade recomendada do vapor (valores máximos) para turbinas industriais, segundo Jonas, 1989**

Parâmetro	Aplicação		
	Pasta e Papel	Refinarias de Petróleo	Recuperação de Calor
Sódio, $\mu\text{g Na/L}$	15	20	40
Cloretos, $\mu\text{g Cl/L}$	10	12	25
Sílica, $\mu\text{g SiO}_2\text{/L}$	30	40	80
Condutividade <sup>1</sup> , $\mu\text{S/cm}$	0,5	0,7	1,5
Carbono Orgânico Total, $\mu\text{g C/L}$	150	200	200

<sup>1</sup> Condutividade, em contínuo, da amostra após passagem em resina catiónica forte na forma H

A prevenção dos arrastamentos é feita a três níveis: 1) correcta condução da caldeira; 2) controlo da qualidade da água da caldeira e 3) equipamento de depuração do vapor saturado.

Nas caldeiras piro-tubulares o vapor passa directamente da água para a câmara de vapor e daqui para o colector de distribuição. Nestas circunstâncias é importante:

- evitar nível alto;
- regularizar o consumo de vapor, não permitindo chamadas bruscas;
- manter o queimador e as superfícies de transferência de calor, tanto do lado água como do lado fumos, limpas;

- garantir que a água de alimentação da caldeira não seja contaminada com substâncias espumantes, como, por exemplo, óleos e gorduras;
- por meio da purga, controlar as concentrações das espécies dissolvidas na água da caldeira e sólidos em suspensão, de acordo com os quadros anteriormente apresentados;
- adicionar aditivos de prevenção de espuma.

As caldeiras aquotubulares dispõem quase sempre de equipamento para a depuração do vapor, quer por meio de separadores mecânicos (ciclones, etc.) quer através da sua lavagem com água desmineralizada. Porém, a elevada qualidade do vapor só será seguida se as regras que se apontaram para as caldeiras piro-tubulares forem cumpridas religiosamente.



# TRATAMENTO DA ÁGUA DE COMPENSAÇÃO

## 6.1 Considerações prévias

Não é aceitável, hoje em dia, que uma central que produza vapor não seja abastecida com água perfeitamente transparente, incolor e inodora. Todavia, em alguns casos a central é a única consumidora de água industrial, pelo que nesses casos pode ser necessário recorrer a métodos que removam cor, turvação, sólidos em suspensão, etc.. No quadro 6.1 apresentam-se resumidamente os processos físico-químicos mais vulgares para tratamento da água de compensação a caldeiras.

Embora se possa recorrer a diversas técnicas, quando se parte de uma água bem clarificada, a utilização de resinas de permuta iónica garante a obtenção de água com a qualidade requerida para qualquer tipo de caldeira funcionando a qualquer pressão. Por razões



económicas e de protecção ambiental, poderá a desmineralização por permuta iónica ser antecedida de osmose inversa.

Quando se verifica que os condensados também contaminam a água da caldeira, e se se justificar, eles poderão ser tratados por meio de filtração ou permuta iónica.

Actualmente, e para caldeiras de baixa pressão, a água de compensação é, no mínimo, amaciada por permuta iónica. Para caldeiras de média e alta pressão a água é, na maioria dos casos, desmineralizada por permuta iónica. Outros métodos podem ser aplicados, nomeadamente a osmose inversa e a evaporação. Os processos indicados, e em especial a permuta iónica, produzem cargas poluentes. A regeneração das resinas descarrega importantes quantidades de reagentes. No caso da desmineralização, são desprezados volumes consideráveis de soluções de ácido forte e de base forte, cuja neutralização é imperiosa. A osmose inversa e a evaporação produzem rejeitados cuja concentração, em alguns casos, poderá significar um obstáculo à sua descarga. Independentemente disso, estas duas técnicas consomem bastante energia, com os inerentes custos ambientais.

**Quadro 6.1** - Processos físico-químicos para tratamento de águas de compensação a caldeiras

Técnica	Objectivo	Observações
Desferrização	Eliminação de ferro	Oxidação e correcção de pH. Poderá eliminar Mn
Clarificação	Eliminar SS, cor e turvação	Coagulação, floculação, sedimentação e filtração
Adsorção por carvão activado	Remoção de cor, matéria orgânica, etc.	Protege resinas de permuta e membranas
Amaciamento pelo processo Clark-Porter	Redução de dureza e alcalinidade	Adição de cal ou cal/carbonato de sódio
Osmose inversa, <i>RO</i>	Redução do teor de sólidos dissolvidos	Economicamente vantajoso se SDT > 300 ppm
Permuta iónica, <i>NaX</i>	Amaciamento	Para caldeiras com $P < 2$ MPa
Permuta iónica, <i>NaX+HX</i>	Redução de dureza e alcalinidade	Para águas alcalinas e $P < 2$ MPa
Permuta iónica, <i>HX+OHX</i>	Desmineralização	Para caldeiras com $2 \text{ MPa} < P < 6 \text{ MPa}$
Permuta iónica, <i>HX+OHX+MB</i>	Desmineralização	Para caldeiras com $P > 6$ MPa

**Chave:** *NaX* - resina de permuta iónica, catiónica, na forma *Na*; *HX* - resina de permuta iónica, catiónica, na forma *H*; *OHX* - resina de permuta iónica, aniónica, na forma *OH*; *MB* - leito misto.

## 6.2 A Permuta Iónica

A permuta de iões é um fenómeno que se verifica na natureza. Esse facto foi observado em pormenor por dois químicos ingleses, com fortes ligações à agricultura, Harris Thompson e John

Way, que, em 1850, estudaram a troca de iões amónio por cálcio, no solo. Em 1858 o químico alemão Eichorn provou que aquela reacção no solo era reversível e anos mais tarde (1876) Lemberg, além de ter confirmado aquela reversibilidade e determinado a estequiometria da reacção, identificou os silicatos de alumínio com capacidade para trocar catiões. Posteriormente foram descobertos outros minerais com a capacidade para trocar cálcio e magnésio por sódio. Estes minerais receberam a denominação de zeólitos. Este termo, do grego “zein” + “lithos” que significa “pedra em ebulição”, foi efectivamente usado pela primeira vez há cerca de 200 anos por um geólogo sueco (Gronsted) para designar minerais de silício com a particularidade de perderem água quando aquecidos.

O primeiro zeólito artificial foi produzido em 1905 pelo químico alemão Gans para amaciar água dura em condições comerciais. Este produto apresentava maior resistência física e, sobretudo, maior capacidade de permuta do que os zeólitos naturais. Os primeiros zeólitos sintéticos foram comercializados nos Estados Unidos da América em 1913 pela companhia Permutit Company.

Só em 1923, com a sulfonação de carvões, foi possível trocar catiões pelo hidrogenião. No mesmo ano, dois químicos ingleses, Adams e Holmes, produziram dois novos produtos com capacidade para trocar iões: um, para troca de catiões, produto de condensação

de fenolformaldeído; o outro, para troca de aniões, era um produto de condensação de poliaminas e formaldeído.

Em 1944 o cientista americano D'Alelio desenvolveu as resinas sintéticas catiónicas a partir da copolimerização do estireno e divinilbenzeno. Mais tarde, em 1948, produziram-se as primeiras resinas aniónicas baseadas naquele copolímero. Apesar das alterações introduzidas nas suas propriedades, nos nossos dias estes produtos ainda são os mais usados.

A permuta iónica é a técnica de remoção de sólidos dissolvidos mais utilizada actualmente. Por ser um processo eficaz e simples, a permuta iónica estendeu-se a inúmeras aplicações, mas é no tratamento de águas de compensação a caldeiras que o seu êxito é mais notável.

Dá-se o nome de permuta iónica ao processo de troca de iões que ocorre entre um líquido (água) e um sólido ou líquido imiscível (que designaremos por resina de permuta iónica, ou simplesmente resina). As resinas permutadoras de iões possuem catiões ou aniões móveis susceptíveis de ser permutados reversível e estequiometricamente com os iões do mesmo sinal contidos na água a tratar.

O processo de permuta iónica é realizado do seguinte modo: a resina de permuta iónica, quando posta em contacto com a solução de um sal, troca o ião ligado ao seu grupo activo pelo anião ou catião

da solução segundo uma reacção de equilíbrio. A reacção desloca-se para um ou outro lado conforme a actividade dos iões presentes, a sua valência e concentração.

A permuta será mais completa se a solução atravessar um certo volume de resina permutadora, de forma a que cada camada atravessada modifique o equilíbrio atingido na camada precedente no sentido desejado.

Depois de esgotada, a capacidade da resina é recuperada fazendo passar uma solução regenerante contendo o ião móvel que inicialmente está ligado ao grupo activo da resina. Este processo é cíclico e pode ser reproduzido inúmeras vezes.

### **6.2.1 Classificação das resinas de permuta iónica**

De acordo com a carga dos iões que trocam, teremos resinas catiónicas e resinas aniónicas.

#### **➤ Resinas catiónicas**

Nestas resinas os iões móveis são catiões. A reacção de permuta será do tipo:



sendo  $R$  a resina,  $C_1$  o catião móvel inicial e  $C_2A$  um sal qualquer em solução. A regeneração da resina será feita segundo a reacção inversa.

Actualmente são usados como resinas catiónicas quatro tipos de produtos:

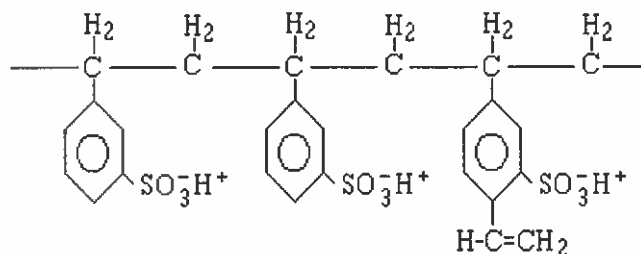
- sílico - aluminatos de sódio
- carvões sulfonados
- poliestirenos sulfonados
- resinas carboxílicas

• **Sílico-aluminatos de sódio** - foram os primeiros produtos usados em permuta iónica, e eram conhecidos por "zeólitos". Apresentam-se na forma de grãos brancos e só podem ser utilizados no amaciamento de água. Os zeólitos sintéticos têm maior capacidade de troca. Os zeólitos naturais entraram em desuso devido ao aparecimento de outro tipo de resinas sintéticas.

• **Carvões sulfonados** - são obtidos por sulfonação de carvões especiais. Apresentam-se sob a forma de grãos negros e a sua capacidade de permuta deve-se à presença do grupo funcional  $-SO_3^-$ . Essa capacidade é pequena, mas são facilmente regeneráveis com ácidos mesmo muito diluídos. Devido à sua

porosidade têm um poder adsorvente elevado, sobretudo para alguns produtos orgânicos.

- **Poliestirenos sulfonados** - estas resinas são obtidas por sulfonação do poliestireno. Este resulta da copolimerização do estireno (vinilbenzeno, VB) e do divinilbenzeno (DVB):



**Figura 6.1** - Estrutura de uma resina de permuta iônica, copolímero de estireno e divinilbenzeno

A matriz é constituída por cadeias de poliestireno mais ou menos cruzadas. O grau de cruzamento depende da percentagem (geralmente de 5 a 12%) de DVB usada na copolimerização. O aumento dos níveis de cruzamento reforça a insolubilidade e a resistência da resina, mas diminui a elasticidade e a mobilidade dos iões intervenientes nas reacções de permuta. Estas resinas apresentam-se com capacidade de permuta elevada, grande resistência físico-química a qualquer valor de pH e suportam

temperaturas até 95 °C, em meio alcalino, e 120 °C, em meio neutro.

- **Resinas acrílicas** - estas resinas baseiam-se em poliacrilatos e polimetacrilatos e o cruzamento pode ser efectuado com divinilbenzeno. Diferem das anteriores na localização dos grupos activos que fazem parte da sua estrutura física. São quimicamente mais débeis e não são aprovadas pela FDA (Food and Drug Administration, USA). Têm a vantagem de resistir mais ao sujamento por compostos orgânicos.

- **Resinas carboxílicas ou resinas catiónicas fracas (RcfH)** - nesta resina o grupo funcional é o grupo  $-COOH$ , e são resinas catiónicas fracas capazes de fixar apenas catiões dos sais de ácidos fracos. Têm um elevado rendimento de regeneração, e por isso regeneram-se com quantidades de ácido equivalentes a 100-120% do teoricamente necessário, ao contrário do que acontece com as resinas catiónicas fortes que exigem quantidades de regenerante equivalentes a 200-300% do valor estequiométrico; apresentam boa resistência físico-química para todos os valores de pH e suportam temperaturas até 90 °C. São geralmente usadas antes da resina catiónica forte na forma



hidrogénio e, neste caso, o efluente da regeneração da catiónica forte servirá como solução regenerante da resina catiónica fraca.

➤ **Resinas aniónicas** - Comercialmente existem diferentes tipos de resinas aniónicas (poliaminas alifáticas, poliaminas aromáticas, poliestirenos e poliviniltoluenos com funções amina) com distintas propriedades. Consideram-se contudo, dois grandes grupos: aniónicas fracas ou fortes.

• **Resinas aniónicas fracas (RafOH)** - Contêm um grupo amina secundária ou terciária,  $RR'-NH$  ou  $RR'-N-R''$ . Estas resinas só têm capacidade para remover ácidos fortes provenientes de uma unidade de permuta de catiões na forma hidrogénio, não tendo capacidade para remover ácidos inorgânicos fracos ( $H_2CO_3$ ,  $HSiO_2$ ) ou ácidos orgânicos. Por isso, são utilizadas com vantagem em desmineralização de águas ricas em sulfatos e cloretos. A reacção típica é a seguinte:



em que  $R$  representa a resina aniónica.

Quando a saturação é atingida, podem ser regeneradas com uma solução alcalina ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$  ou  $NH_4(OH)$ ), que neutraliza o ácido adsorvido e o remove como sal neutro. A quantidade de regenerante necessária para uma boa regeneração desta resina aproxima-se do valor estequiométrico, pelo que o efluente da regeneração de uma resina aniônica forte é indicado para a restauração da sua capacidade de permuta.

- **Resinas aniônicas fortes (RaFOH)** - Contêm um grupo amina quaternária,  $RR'R''R'''N^+$ . Existem dois grupos de resinas aniônicas fortes, tipo I e tipo II, que diferem do tipo de amina usada durante o processo químico de activação. Nas resinas do tipo I ligam-se ao azoto três grupos metil; no tipo II um dos grupos metil é substituído por um grupo etanol. As resinas deste último tipo, quando comparadas com as do tipo I, regeneram-se mais facilmente, “incham” menos quando passam da forma cloreto para a forma hidróxido, são mais resistentes a temperaturas elevadas e são adequadas para uso em águas muito alcalinas e ricas em sílica. Estas resinas retêm, além dos ácidos fortes, os ácidos fracos e aminoácidos. Nos casos mais comuns, a regeneração é feita com hidróxido de sódio.

## **6.2.2 Propriedades das resinas**

Em condições normais uma resina de permuta iónica é insolúvel. No mercado, este material apresenta-se na forma de grãos esféricos com diâmetros entre 0,2 mm e 1 mm. As resinas são comercializadas em duas estruturas físicas: macroporosa e gel. As resinas na forma de gel baseiam-se em polímeros com cruzamento uniforme e com os grupos activos distribuídos uniformemente no interior do grão. O grau de cruzamento, como atrás se referiu, determina a resistência da estrutura.

As resinas macroporosas, introduzidas no mercado em 1959, são fabricadas com poros que permitem o fácil acesso ao interior do grão. Uma resina macroporosa tem menor capacidade de permuta do que uma na forma gel. Porém tem maior estabilidade física, e é menos afectada na sua estrutura pelas variações de pressão osmótica das soluções que contacta. A maior superfície das resinas macroporosas confere maior capacidade para resistir ao seu sujamento por matéria orgânica.

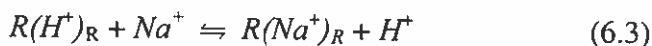
### **6.2.2.1 Selectividade e capacidade de permuta**

Para simplificar podemos comparar um grão de resina com uma esponja de poros microscópicos. Nas paredes destes micro-

poros existe um determinado número de cargas eléctricas, negativas no caso das resinas catiónicas e positivas nas aniónicas. Estas cargas estão equilibradas por igual número de cargas de sinal contrário que se podem mover no interior dos poros.

Admitamos que se põe uma resina catiónica na forma hidrogénio em contacto com uma solução de cloreto de sódio. Um certo número de iões  $H^+$  abandonam a resina e substituem na solução igual número de iões  $Na^+$  que são retidos pela resina.

A reacção de equilíbrio é traduzida pela seguinte equação:



Uma vez estabelecido o equilíbrio, pode constatar-se que as concentrações dos iões  $|(H^+)_R|$  e  $|(Na^+)_R|$  na resina e  $|H^+|$  e  $|Na^+|$  na solução não são as mesmas.

O coeficiente de equilíbrio,  $K_{H,Na}$ , é dado por:

$$K_{H,Na} = \frac{|H^+| \times |(Na^+)_R|}{|(H^+)_R| \times |Na^+|} \quad (6.4)$$

Ao coeficiente de equilíbrio, definido pela equação (6.4) também se chama *coeficiente de selectividade*. Este coeficiente depende da capacidade da resina reter água, do ião móvel, da

estequiometria da reacção e da pressão osmótica da solução presente no interior da resina.

Em geral, a selectividade de uma resina aumenta com a valência ou carga dos iões a permutar, e para a mesma valência tem afinidade mais elevada para iões com maior número atómico. Essa afinidade inverte-se em soluções concentradas. A selectividade da resina pode ser afectada quando os iões formam complexos quer com a própria matriz da resina quer com outros iões previamente captados.

*Capacidade de permuta* é a quantidade de iões permutados entre a resina e a água a tratar durante um ciclo de utilização. Expressa-se, geralmente, em equivalente por litro de resina ou g de  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ . Poderemos distinguir três tipos de definições: *capacidade útil*, *disponível* e *total*.

*Capacidade de permuta total* é a quantidade de iões que podem ser permutados quando a resina tenha sido regenerada com um grande excesso de solução regenerante. É um valor constante e depende do número de cargas da resina.

*Capacidade de permuta disponível* é a capacidade de uma resina medida até que a concentração dos iões a permutar na água tratada seja igual à da água bruta. Depende das condições de permuta, do grau e tempo de regeneração, concentração dos iões a fixar, da temperatura e da velocidade de escoamento da água.

A *capacidade de permuta útil* refere a capacidade da resina em funcionamento até um limite previamente fixado.

Na prática só a última é aplicada para caracterizar a capacidade de uma instalação. A capacidade de permuta útil depende não só do tipo de resina mas também de factores químicos e hidráulicos, tais como:

- Distribuição da água a tratar sobre a resina;
- Forma do recipiente;
- Altura livre acima da superfície da resina;
- Velocidade da solução regenerante;
- Tipo de regenerante;
- Concentração do regenerante;
- Taxa de regeneração (massa de regenerante por unidade de volume de resina);
- Concentração relativa dos iões presentes na água a tratar.

Para dimensionamento de unidades de tratamento de água por permuta iónica torna-se necessário determinar a capacidade útil de permuta para as condições reais de operação. Esse valor pode ser determinado por utilização de métodos apresentados nos boletins técnicos das resinas fornecidos pelos fabricantes. Geralmente, e

relativamente à água a tratar, a determinação da capacidade baseia-se nas seguintes relações, com as concentrações dos iões expressas nas mesmas unidades, por exemplo, meq/L:

- **em amaciamento:** 
$$\frac{|Na^+| + |K^+|}{|Ca^{2+}| + |Mg^{2+}|}$$

- **em desmineralização:** 
$$\frac{|Na^+|_F}{SAF}, \frac{Alc. M}{SDT}, \frac{|Ca^{2+}|}{|Ca^{2+}| + |Mg^{2+}|}$$

para as resinas catiónicas,  $\frac{|SiO_2|}{SDT}$  para as resinas aniónicas fortes,

em que  $|Na^+|_F$  representa a fuga de sódio, definida a seguir, à saída da resina catiónica, *SAF* os sais de ácidos fortes (a soma das concentrações de sulfatos, cloretos e nitratos) e *SDT* os sais dissolvidos totais (para estes casos numericamente igual à soma das concentrações de catiões ou à soma das concentrações de aniões). Os boletins técnicos apresentam a variação da capacidade útil das resinas com as relações atrás especificadas, para cada regenerante e para diferentes taxas de regeneração. Conhecida a capacidade útil de

uma dada resina,  $C_{RU}$ , e se  $IP$ ,  $\text{eq/m}^3$ , for a concentração<sup>1</sup> dos iões a permutar e  $V$ ,  $\text{m}^3$ , o volume<sup>2</sup> de água tratada em cada ciclo, pode-se calcular o volume de resina necessário para essa aplicação por meio da expressão:

$$V_{RES} = \frac{V \times IP}{C_{RU}} \quad (6.5)$$

### 6.2.3 Fuga iónica

Por razões económicas, a regeneração de uma resina nunca é feita completamente. Mantém-se, assim, na resina uma pequena quantidade dos iões que se pretendem eliminar. Por esta razão, e porque a reacção da permuta é uma reacção de equilíbrio, a água tratada conterà sempre iões indesejáveis. À concentração destes iões à saída da unidade de permuta chama-se fuga iónica.

---

<sup>1</sup> actualmente, em permuta iónica, apresentam-se as concentrações de todos os iões nas mesmas unidades; o mais vulgar é usar o  $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ , o  $\text{meq/L}$  ou o  $\text{eq/m}^3$ .

<sup>2</sup> no projecto de uma unidade é necessário definir o período da sua utilização. Ele deve ser calculado por tentativas e tendo por base o esquema da própria instalação, a velocidade da água em serviço e nas diferentes fases da regeneração, a altura do leito, etc.



**Quadro 6.2** - Propriedades dos tipos mais representativos de resinas de permuta sintéticas

Tipo	Aniônica forte Tipo I	Aniônica fraca Tipo II	Catiônica forte	Catiônica fraca
Co-polímero	Estireno-DVB	Estireno-DVB	Estireno - DVB	Ácido acrílico - DVB
Grupo activo	- $N^+$ - $(CH_3)_3$	- $N$ - $(CH_3)_2$	- $SO_3^-$	- $COOH$
Tamanho efectivo, mm	0,55	0,50	0,56	0,47
Capacidade de retenção de água, %	43 - 48 (forma <i>Cl</i> ) 55 - 65 (forma <i>OH</i> )	50-60	44 - 48 (forma <i>Na</i> ) 51 - 54 (forma <i>H</i> )	44 - 50 (forma <i>H</i> )
Selectividade	$Cl/OH \cong 25$	-	$Na^+/H^+ \cong 1,5$	-
Ordem de selectividade de iões	$I > NO_3 > Br > Cl >$ $> OH > F$	$H_2SO_4$ $> HNO_3$ $> H_3PO_4 > HI$ $> HBr > HCl$ $> HF$	Monovalent es: $Ag > NH_4 > N$ $a$ $> H > Li$ Divalentes: $Ba > Ca >$ $Mg$	Monovalentes: $H > Ag > NH_4$ $> Na > Li$ Divalentes: $Ba > Ca > Mg$
Capacidade de permuta total, eq/L de resina húmida	1,4 (forma <i>Cl</i> )	1,1	2,0 (forma <i>Na</i> ) 1,8 (forma <i>H</i> )	3,8 (forma <i>H</i> )
Expansão do leito (a 25°C)	Max. 80 % a 10 m/h	Max 80 % a 8,5 m/h	Max. 50 % a 10 m/h	Max. 50 % a 10 m/h
Perda de carga, m.c.a./m a 25°C e 12 m/h	$\cong 0,9$	$\cong 1,0$	$\cong 0,9$	$\cong 1,6$

A fuga iónica depende da proporção relativa dos iões presentes na água, da sua valência, do tipo de resina e da quantidade de regenerante utilizado. Se o processo estiver a ser bem conduzido, a fuga iónica toma, geralmente, valores pequenos.

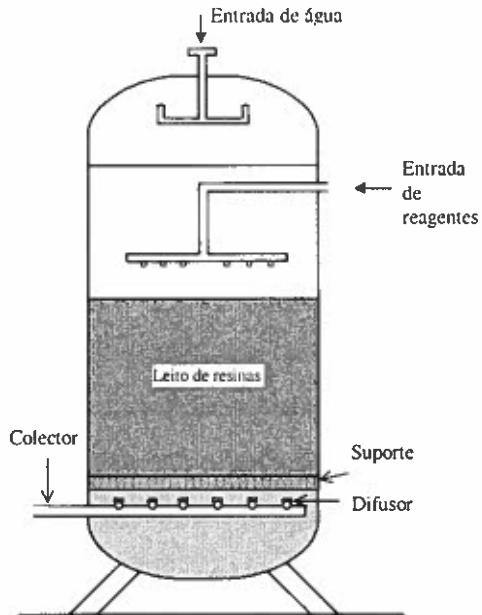
#### **6.2.4 Ciclo de funcionamento dos permutadores de iões**

Quando a água entra em contacto com a resina estabelece-se um equilíbrio químico. Para fazer deslocar esse equilíbrio na forma desejada, faz-se passar a água através de um leito de resina que deve ter uma altura entre 0,7 m e 1,8 m. Leitos de resina com altura reduzida produzem água com fugas iónicas elevadas. Alturas superiores a 1,8 m introduzem significativas perdas de carga.

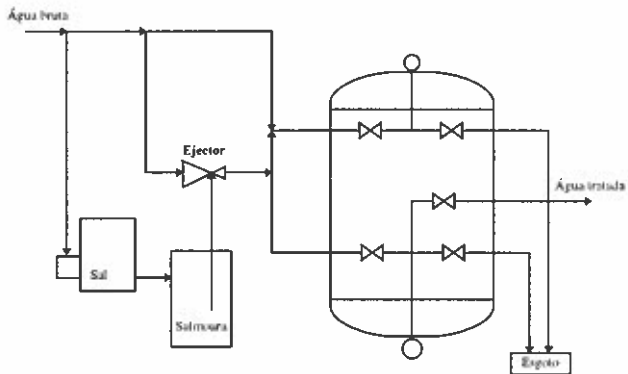
Como já foi referido, a qualidade da água tratada dependerá das características hidráulicas estabelecidas que deverão assegurar a circulação adequada da água e da solução regenerante.

Normalmente as resinas de permuta iónica são introduzidas em equipamentos semelhantes aos filtros de areia clássicos, embora adaptados de forma a responder às particularidades do processo. Na figura 6.2 apresenta-se o esquema de um corte longitudinal de uma unidade típica de permuta iónica, em que o corpo cilíndrico com os fundos copados contém o necessário volume de resina.

Na figura 6.3 apresenta-se um esquema de uma unidade de permuta iónica para troca de cálcio e magnésio por sódio (amacramento). Neste esquema representam-se todas as ligações e válvulas necessárias para a realização das diferentes operações.



**Figura 6.2** - Representação em corte de uma unidade de permuta iônica



**Figura 6.3** - Esquema de uma unidade de amaciamento por permuta iônica

O ciclo de funcionamento de uma instalação de permuta iónica compreende duas fases:

- *de permuta ou de serviço*, durante a qual a água a tratar circula através do leito de resina e com ela troca catiões ou aniões;
- *de regeneração*, durante a qual a resina recupera a sua capacidade de permuta; esta fase é constituída pelas seguintes etapas:
  - *esponjamento, descompactação ou descompressão*;
  - *regeneração propriamente dita* ;
  - *lavagem final* (deslocamento e lavagem rápida).

As condições de funcionamento de uma unidade determinam melhores ou piores resultados e, por isso, todas as fases e etapas de operação devem seguir, com rigor, as regras sugeridas pelos fabricantes de resinas. No quadro 6.3 apresentam-se as condições operatórias geralmente indicadas para resinas catiónicas fortes e resinas aniónicas fortes.

**Quadro 6.3** - Condições operatórias recomendadas para resinas de permuta iónica.

Tipo de resina	Operação	Caudal	Solução regenerante	Duração min	Consumo de água/reg.
Catiónica forte	Serviço	5 a 40 v/h/v <sup>1</sup>	HCl - 5 a 10%, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1 a 8%	-	-
	Esponjamento	12 a 18 m/h		5 a 15	4 a 6 v/v
	Regeneração	2 a 8 v/h/v		20 a 60	40-200 g/L 60-250 g/L
	Lavagem lenta	2 a 8 v/h/v		5 a 20	4 a 6 v/v
	Lavagem rápida	10 a 30 v/h/v		10 a 40	-
Aniónica forte	Serviço	4 a 40 v/h/v	NaOH - 2 a 4%	-	-
	Esponjamento	6 m/h		5 a 15	4 a 6 v/v
	Regeneração	2 a 8 v/h/v		20 a 60	
	Lavagem lenta	2 a 8 v/h/v		5 a 20	8 a 10 v/v
	Lavagem rápida	4 a 40 v/h/v		10 a 40	

O esponjamento realiza-se pela passagem em contracorrente de um certo caudal de água que expande o leito em 30-50% do seu volume durante 10 a 15 minutos. O caudal de água é regulado de

<sup>11</sup> usa-se muito este modo de apresentar a velocidade do fluido através do leito de resinas; v/h/v significa volume de fluido por hora por volume de resina; por exemplo, se o leito tiver 2 m<sup>3</sup> de resina e a velocidade da solução regenerante for de 4 v/h/v o caudal da solução será 8 m<sup>3</sup>/h.

acordo com as dimensões da unidade que contém as resinas, a granulometria e densidade da resina e temperatura da água. Os boletins técnicos das resinas incluem informação, geralmente na forma de gráfico, sobre a relação entre a percentagem de expansão do leito, a velocidade e a temperatura da água.

Esta operação é fundamental para o bom funcionamento do permutador. Elimina sujidade retida no leito e desfaz caminhos preferenciais que se tenham formado durante a fase de permuta.

A regeneração propriamente dita segue imediatamente o esponjamento. Consiste em fazer passar através do leito soluções que contenham os iões móveis, a velocidades baixas, geralmente da ordem dos 2 a 8 v/h/v. A solução passa geralmente no mesmo sentido de circulação que a água a tratar, mas a passagem pode ser realizada em sentido inverso. A regeneração é feita com as soluções que a seguir se indicam.

#### **a) Permutadores de catiões**

**Ciclo sódio** - utiliza-se uma solução de  $NaCl$  com a concentração de 10%. A quantidade de sódio teoricamente necessária para a regeneração de uma resina catiónica na forma sódio é de 1,15 kg de sódio ( $Na^+$ ) por cada kg de cálcio ( $Ca^{2+}$ ). Em termos de cloreto de sódio, o valor teórico é 1,2 kg deste sal por kg de dureza, expressa

como  $\text{CaCO}_3$ . A quantidade real variará entre 2 e 4 kg de  $\text{NaCl}$  por cada kg de dureza removida.

**Ciclo hidrogénio** - utiliza-se o ácido clorídrico 5 a 10% ou ácido sulfúrico em que a concentração e a técnica a utilizar deverão ser estudadas caso a caso para prevenir a precipitação de sulfato de cálcio nas resinas. Em geral, e para este ácido, começa-se com 2%, e ao longo da regeneração a concentração vai aumentando até aos 8%. A regeneração das resinas catiónicas fracas também poderá efectuar-se com ácidos fracos.

Chama-se *taxa de regeneração* de uma resina catiónica à massa de ácido sulfúrico ou clorídrico usada por litro de resina numa dada regeneração. Do grau de regeneração depende directamente a qualidade da água descationizada. Para o mesmo grau de regeneração, a qualidade da água descationizada melhora quando a percentagem de sódio, relativamente ao total de catiões presentes na água, diminui, e ainda quando a percentagem de alcalinidade total, relativamente ao total de aniões presentes na água, aumenta.

### **b) Permutadores de aniões**

A regeneração, no caso das resinas aniónicas fracas, é efectuada por neutralização dos ácidos adsorvidos, utilizando uma

base qualquer (soda cáustica, carbonato de sódio, amoníaco, etc.). As resinas aniónicas fortes são regeneradas com uma base forte como a soda cáustica, com concentrações entre 2 e 4%. Em ciclos de descarbonatação a resina aniónica forte é regenerada com soluções de *NaCl* com a concentração de 10%. A água utilizada para a preparação das soluções regenerantes das resinas aniónicas deve ser isenta de iões cálcio, magnésio e ferro. De preferência deve ser usada água descationizada<sup>1</sup> ou desmineralizada.

Terminada a regeneração, efectua-se a lavagem da resina para eliminar os sais resultantes e o excesso de regenerante. Em geral esta lavagem é realizada em duas fases: a lenta, com velocidade idêntica à da passagem da solução regenerante, durante o tempo necessário para deslocar a solução retida, e a rápida, que se realiza à velocidade de utilização da unidade, para remover totalmente os restos do regenerante. Para a lavagem das resinas catiónicas usa-se água bruta e é necessário um volume equivalente a 2 a 5 vezes o volume de resina. Para as resinas aniónicas é indispensável a utilização de água descationizada ou desmineralizada e consome-se um volume de 5 a 20 vezes o volume de resina.

---

<sup>1</sup> chama-se água descationizada à tratada numa coluna de resina catiónica forte na forma hidrogénio



## 6.2.5 Aplicações de permutadores iônicos

### 6.2.5.1 Resinas catiónicas - Ciclo Sódio

Com este tratamento (figura 6.4) pode obter-se uma água macia, substituindo os sais de cálcio e magnésio por sais de sódio.

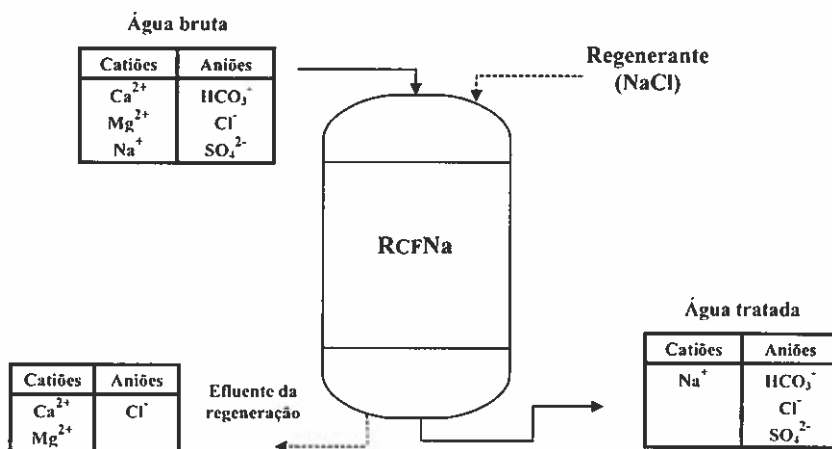


Figura 6.4 - Esquema de uma unidade de amaciamento

### 6.2.5.2 Resinas catiónicas fortes - Ciclo Hidrogénio

Uma resina catiónica forte regenerada com ácido (RcFH) substitui todos os cátions por  $H^+$ , transformando os sais nos respectivos ácidos. A água obtida por tratamento em resina deste tipo (figura 6.5) é uma solução ácida e poderá ser alimentada directamente (como acontece na desmineralização) a uma unidade de resina aniónica na forma  $OH$ , ou, então, utilizada em outras aplicações após neutralização. Esta pode ser feita pela adição de uma base ou misturando a água assim obtida numa proporção conveniente com água tratada num permutador catiónico em ciclo sódio conforme se pode ver no esquema da figura 6.6. O  $CO_2$  resultante pode ser eliminado por um processo de transferência de massa como, por exemplo, degaseificação com ar.

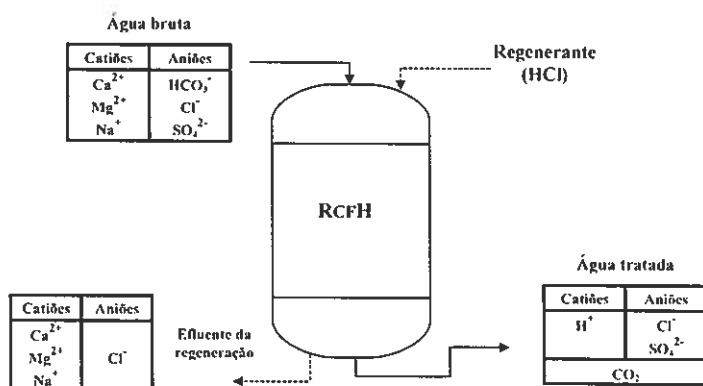


Figura 6.5 - Esquema de uma unidade de descationização de água

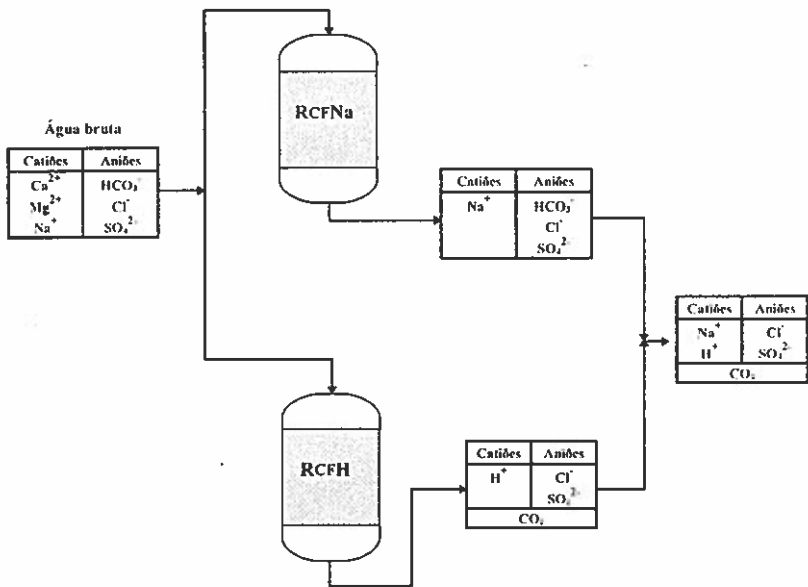


Figura 6.6 - Diagrama de fluxo de um processo de remoção de dureza e alcalinidade por permuta iônica

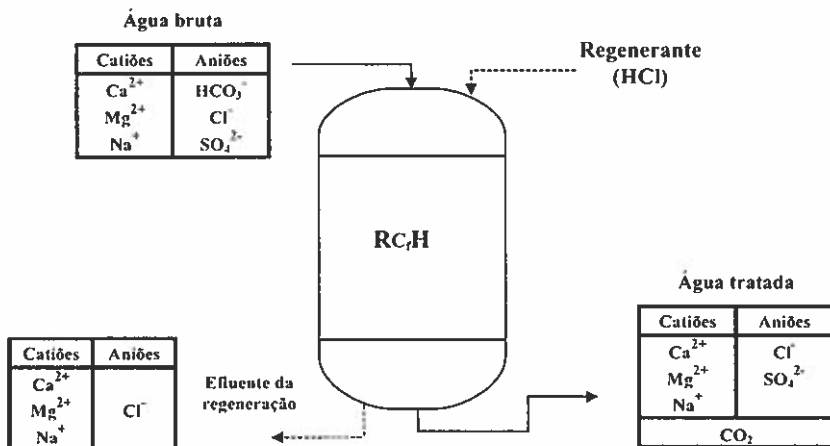
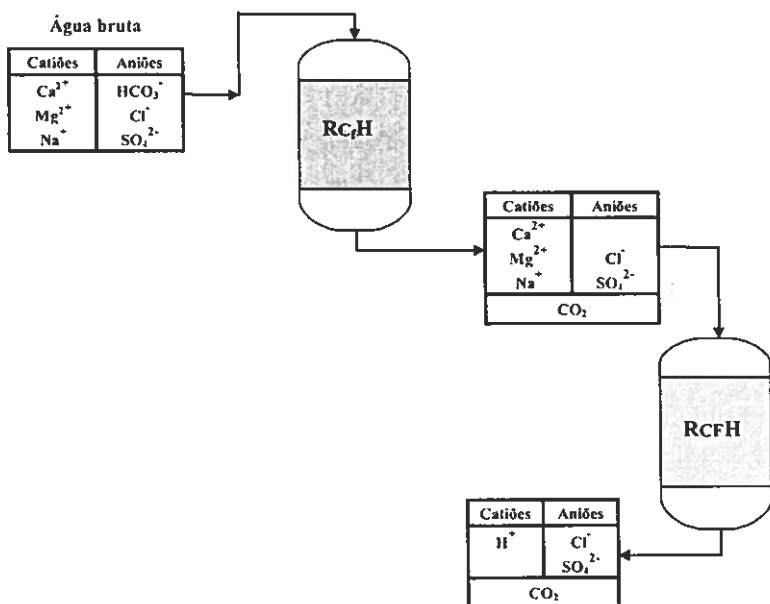


Figura 6.7 - Modo de funcionamento de uma unidade de resinas catiônicas fracas

### 6.2.5.3 Resinas catiónicas fracas - ciclo Hidrogénio

As resinas catiónicas fracas ( $R_C H$ ) só removem bases livres ou catiões ligados a ácidos fracos (figura 6.7) e devido ao seu elevado rendimento podem preceder uma resina catiónica forte (figura 6.8) de modo a tornar a descationização mais económica.



**Figura 6.8** - Esquema de descationização e decarbonatação por permuta iónica

#### 6.2.5.4 Resinas aniônicas fortes - ciclo Hidróxido

A água tratada num permutador deste tipo (figura 6.9) não contém ácidos livres. Normalmente são usadas para tratar água descationizada, obtendo-se água desmineralizada de elevada resistividade.

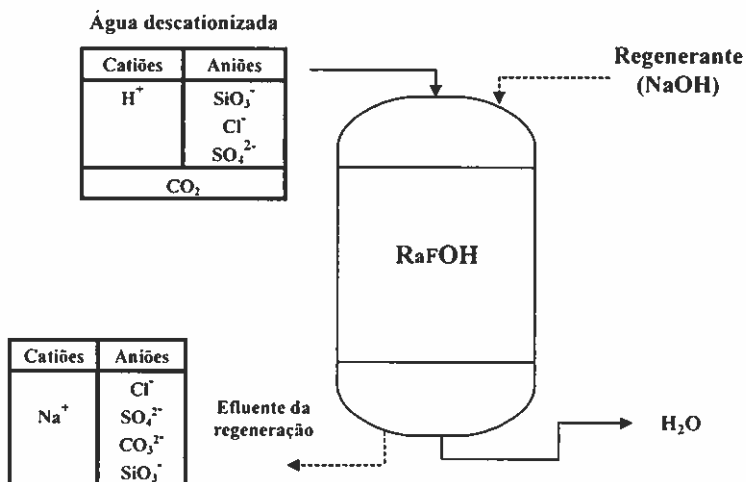


Figura 6.9 - Esquema de uma unidade de resinas aniônicas fortes

#### 6.2.5.5 Resinas aniónicas fortes - Ciclo Cloreto

A descarbonatação e a remoção de nitratos em água podem ser realizadas com resina aniónica forte regenerada com cloreto de sódio (figura 6.10) em que os aniões são trocados pelo anião cloreto. Este permutador deverá ser precedido por outro catiónico forte na forma de *Na*.

#### 6.2.5.6 Resinas aniónicas fracas

As resinas aniónicas fracas não fixam ácidos fracos. A aplicação mais importante é em instalações de desmineralização de água, precedendo a unidade de resina aniónica forte. Como a utilização do regenerante é mais eficaz, a combinação resina aniónica fraca + resina aniónica forte torna o custo da desmineralização de água mais baixo.

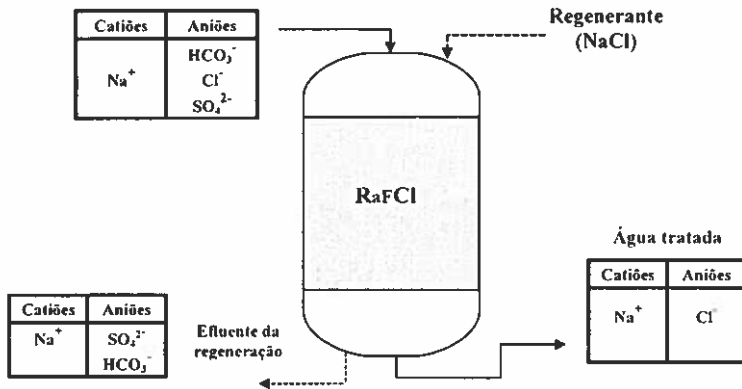


Figura 6.10 - Esquema de uma unidade de resinas aniônicas na forma Cl

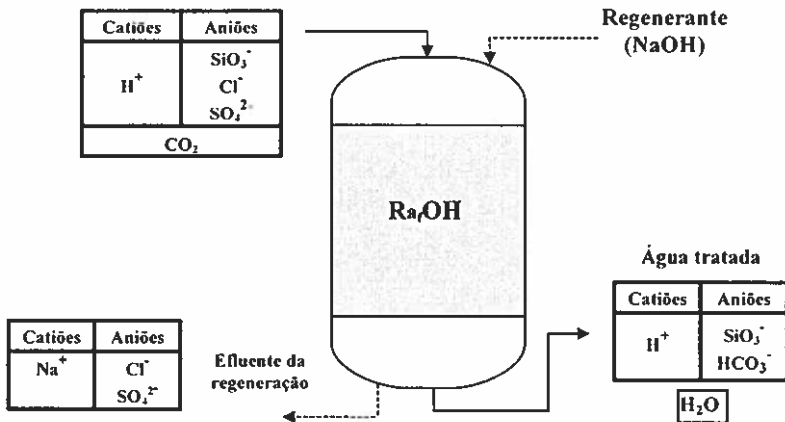


Figura 6.11 - Esquema de uma unidade de resinas aniônicas fracas

### 6.2.5.7 Leito misto

Teremos um leito misto (Mixed Bed em inglês, *MB*) quando misturamos intimamente uma resina catiónica forte com outra aniónica forte. É utilizado como tratamento final numa cadeia de desmineralização.

Em serviço, as duas resinas encontram-se intimamente misturadas. Atingida a saturação, procede-se ao seu esponjamento em contra-corrente que as separa, pois a aniónica é mais leve do que a catiónica. Separadas as resinas efectua-se a regeneração separadamente. Para regenerar a resina aniónica, entrará pela parte inferior água desmineralizada e a solução de *NaOH* pela parte superior, fazendo-se a extração total pela zona central da unidade. Para regenerar a resina catiónica, introduz-se água desmineralizada pela parte superior e a solução de ácido pela parte inferior. O efluente da regeneração é extraído na zona de separação das resinas.

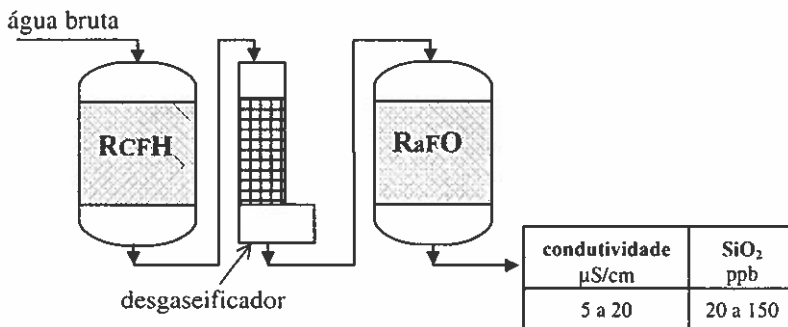
Depois da passagem das soluções regenerantes, as resinas são lavadas com água desmineralizada. Terminada a última lavagem baixa-se o nível de água até ao nível do leito de resinas, e procede-se à sua mistura com insuflação de ar comprimido. Depois de bem misturados a unidade é posta em serviço.



## 6.2.6 Esquemas de desmineralização

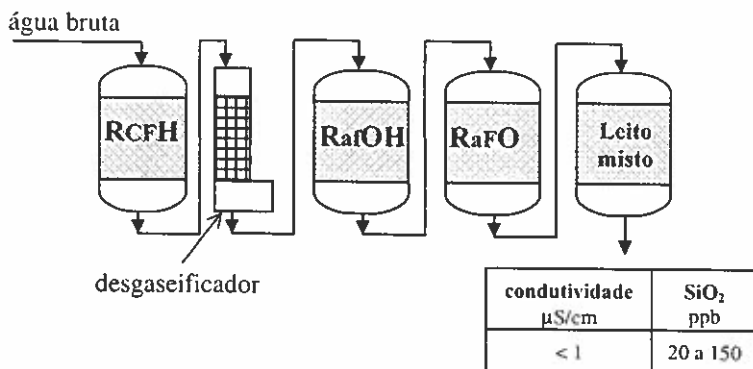
As instalações de desmineralização utilizam combinações mais ou menos complexas dos esquemas simples atrás referidos. Vejamos alguns casos.

6.2.6.1. Catião forte na forma H, desgaseificador e anião forte (figura 6.12)



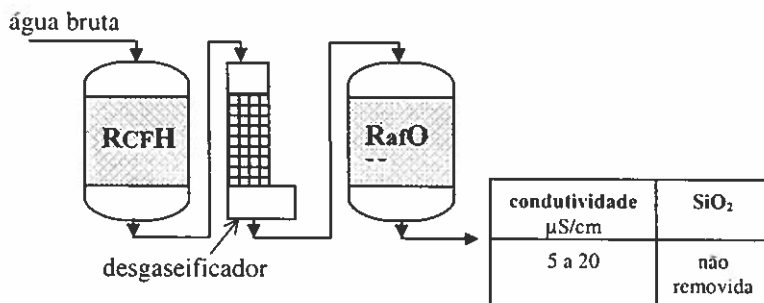
**Figura 6.12** - Diagrama de fluxo de uma instalação de desmineralização constituída por uma unidade de resinas catiónicas fortes e outra de aniônicas fortes

6.2.6.2. Catião forte na forma H, desgaseificador e anião fraco (figura 6.13)



**Figura 6.13** - Diagrama de fluxo de uma instalação de desmineralização constituída por uma unidade de resina catiônica forte e outra de aniônica fraca

6.2.6.3 Catião forte, desgaseificador, aniões fraco e forte e leito misto (figura 6.14)



**Figura 6.14** - Diagrama de fluxo de uma instalação de desmineralização constituída por uma unidade de resina catiônica forte seguida de um desgaseificador atmosférico, resinas aniônicas fraca e forte e, finalmente, de um leito misto

### 6.2.7 Polimento de condensados

O condensado recuperado pode apresentar contaminações com águas de arrefecimento ou de selagem de bombas, produtos de corrosão no circuito e arrastamentos da água da caldeira. Em casos especiais é necessário remover estas impurezas, recorrendo-se ao uso de filtros e resinas apropriados.

Quando as condições o permitem podem ser utilizados os processos de permuta iónica tradicionais, tanto de resinas catiónicas na forma de  $Na$ , como leitos mistos. Outro processo utiliza mistura de resinas aniónicas e catiónicas na forma de pó (dimensões dos grãos da resina da ordem de  $100\ \mu\text{m}$ ), em que as resinas são rejeitadas depois de atingir a saturação.

### **6.3 Separação de sólidos dissolvidos por meio de membrana: a osmose inversa**

No tratamento de águas são utilizados três processos baseados em membranas: a osmose inversa (RO), a electrodiálise (ED) e a ultrafiltração (UF). Estes processos são particularmente úteis na dessalinização de águas salobras, e na remoção de compostos orgânicos. A pressão diferencial através da membrana é a força impulsora nos processos de osmose inversa e ultrafiltração, enquanto que na electrodiálise um campo eléctrico é responsável pela transferência de iões através de membranas permosselectivas.

Devido aos seus elevados custos, a utilização de equipamento de electrodiálise não tem grande interesse no nosso país. A ultrafiltração apenas permite a separação de moléculas de tamanho relativamente elevado (massas molares superiores a  $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e é, portanto, de aplicação muito limitada na preparação de água de compensação a caldeiras.

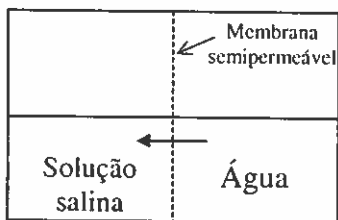
A osmose inversa tem vindo a ganhar importância no tratamento de água de compensação. Ao reduzir a salinidade da água, ela pode produzir a água com a qualidade suficiente para a compensação a caldeiras de baixa pressão. Instalada antes de uma unidade de desmineralização ela garante maiores campanhas para as

resinas de permuta iónica e uma enorme redução no consumo de reagentes, poupando dinheiro e o ambiente.

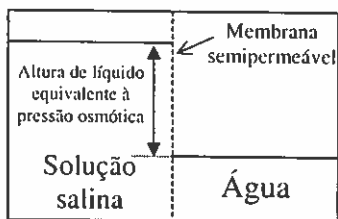
Uma membrana pode ser definida como um material que actua como barreira ao fluxo de espécies moleculares ou iónicas de duas fases por ela separadas. Pode ser um sólido, um gel ou um líquido imobilizado. Para que uma membrana se possa aplicar num processo de separação, ela deverá ser mais permeável para algumas espécies do que para outras.

Se tivermos água pura em contacto com as duas faces de uma membrana semipermeável, não existe qualquer passagem através da membrana porque o potencial químico em ambos os lados é o mesmo. Se dissolvermos um sal num dos lados, o potencial químico da água nessa posição baixa. Nessas circunstâncias, (figura 6.15.a) a água deslocar-se-á do lado “água pura” para o outro até se equilibrarem os potenciais químicos do solvente. O equilíbrio ocorre quando a pressão diferencial criada pela variação de volume do líquido igualar o diferencial de pressão osmótica das soluções (figura 6.15.b). A este processo, em que o solvente duma solução passa, através duma membrana semipermeável para a solução mais concentrada, de forma a diluí-la, chama-se *osmose*.

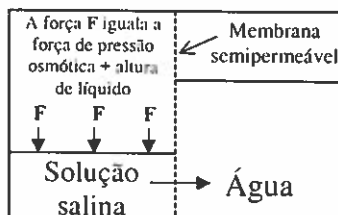
Aplicando uma pressão externa superior ao diferencial de pressão osmótica o sentido do fluxo de solvente será invertido (figura 6.15.c). A este fenómeno chama-se *osmose inversa*.



(a) - Osmose directa



(b) - Equilíbrio



(c) - Osmose inversa

**Figura 6.15** - Representação do princípio de osmose inversa

A pressão osmótica,  $\pi$ , MPa, de uma solução pode ser determinada pela equação:

$$\pi = 0,01 \times T \times \sum \overline{m}_i \quad (6.6)$$

em que  $\overline{m}_i$  é a molalidade da espécie  $i$  em solução e  $T$  a temperatura absoluta.

Como primeira aproximação, poderemos admitir que a pressão osmótica de uma água varia proporcionalmente com a sua salinidade, sendo a constante de proporcionalidade  $k$ , aproximadamente, 0,07 MPa por cada 1000 mg/L de sólidos dissolvidos totais.

A pressão a aplicar a uma solução salina é sempre bastante maior que a sua pressão osmótica. Por exemplo, para a água do mar, que apresenta uma pressão osmótica de 2,4 MPa, usam-se pressões de 5,5 a 6,9 MPa.

A produção de água purificada é medida pelo seu fluxo, definido como a quantidade de água recuperada por dia e por unidade de área da membrana. O fluxo através de uma membrana específica é determinado pelas características da membrana (espessura, composição química e porosidade) e pelas condições do sistema (temperatura, pressão diferencial através da membrana, concentração da solução e velocidade da alimentação junto da membrana).

Na prática, as características da membrana e as condições da alimentação são impostas pelo processo. Então o fluxo de água através de uma membrana é proporcional ao gradiente de pressão e pode ser expresso pela equação (6.7):

$$F = \omega(\Delta P - \Delta \pi) \quad (6.7)$$

em que:

$F$  - fluxo de água,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$

$\Delta P$  - diferencial de pressão imposto, Pa

$\Delta \pi$  - diferencial de pressão osmótica, Pa

$\omega$  - coeficiente de proporcionalidade,  $\text{kg}/(\text{dia} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$ ,  
englobando o efeito da temperatura, espessura  
da membrana, e concentração da solução

Na maioria dos casos, os solutos passam através da membrana por difusão molecular, e o fluxo correspondente é proporcional ao gradiente de concentração,  $\Delta c_i$ , como se traduz pela equação (6.8):

$$N_i = K_i \Delta c_i \quad (6.8)$$

em que:

$N_i$  - fluxo do soluto  $i$ ,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$

$c_i$  - concentração molar do soluto  $i$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$

$K_i$  - coeficiente global de transferência de massa,  $\text{m}/\text{dia}$ , que inclui o efeito da espessura da membrana, e é conhecido como *coeficiente de permeabilidade*



De acordo com as equações (6.7) e (6.8), um aumento da pressão da água de alimentação a uma instalação de RO tem como consequência um aumento do fluxo de água através da membrana, mantendo-se constante o fluxo de soluto. A pressão constante, um aumento da concentração da solução faz diminuir o fluxo de água aumentando o fluxo de soluto. À medida que a água é removida, a concentração do soluto aumentará e, como consequência, o fluxo de água diminuirá.

A eficiência do processo pode ser medida em termos da rejeição do soluto,  $R_i$ , isto é, a fracção do soluto que permanece na corrente de alimentação:

$$R_i = \frac{c_{if} - c_{ip}}{c_{if}} \quad (6.9)$$

em que os índices f e p referem, respectivamente, a alimentação e o permeado. O parâmetro  $R_i$  apresenta valores inversamente proporcionais ao tamanho da espécie. Em misturas, o parâmetro  $R_i$  correspondente a uma dada espécie é influenciado pela presença das outras, e pela proporção respectiva na mistura.

Chama-se conversão ou recuperação,  $Y$ , à razão entre o caudal de permeado,  $Q_p$ , e o caudal de alimentação,  $Q_f$ ,

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (6.10)$$

### 6.3.1 Membranas

O material que inicialmente foi mais bem sucedido na produção de membranas foi o acetato de celulose preparado pela técnica de Sourirajan e Loeb (Weber, 1972). Estas membranas, geralmente com uma espessura de 100  $\mu\text{m}$  e com uma pele superficial de 0,1 - 1,0  $\mu\text{m}$  que funciona como superfície de rejeição, tornaram possível o uso da osmose inversa como um processo técnico de aplicação comercial (Applegate, 1984).

Como as membranas de acetato de celulose apresentavam fraca resistência química procurou-se obter novos materiais com propriedades equivalentes e no início da década de 70 foi lançada no mercado uma membrana produzida a partir de uma poliamida aromática. No final dessa década iniciou-se a produção de membranas assimétricas com a película de suporte à base de polisulfona e uma fina película de rejeição à base de poliamida ou poliureia. Estas membranas apresentam elevada resistência à hidrólise e ao ataque por oxidantes (cloro e seus derivados, em particular) e permitiram uma rápida expansão da osmose inversa.

O comportamento e duração da membrana dependem das condições de operação. Em particular são importantes as condições de temperatura, pH da alimentação e a polarização por concentração. O fluxo de água aumentará quando a temperatura aumenta. O mesmo não acontece com os solutos, pelo que quanto mais alta for a temperatura, maior será a produção de água e melhor será a sua qualidade. Contudo, temperaturas elevadas compactarão a membrana, pelo que o fluxo de água irá diminuindo ao longo do tempo. Por esta razão a temperatura da água de alimentação deve ser limitada a 30°C. Altas temperaturas e pH elevado aumentam a velocidade de hidrólise da membrana. Por isso a água de alimentação deverá ter um pH compreendido entre 3 e 7.

Junto à superfície da membrana, no lado alimentação, a concentração de sais aumenta significativamente, isto é, a membrana polariza-se. A polarização por concentração exige que a pressão da água de alimentação seja maior se queremos manter constante a produção. Acrescente-se ainda que a qualidade da água produzida será inferior e pode acontecer que ocorra precipitação de sais por se ultrapassar o seu limite de solubilidade.

O problema do sujamento das membranas deve ser encarado com bastante prudência. As condições para que tal fenómeno ocorra podem ser minimizadas regulando as condições de escoamento junto à membrana, concretamente aumentando a velocidade do fluido.

Porém, esta medida também é limitada porque, nestas circunstâncias, as perdas de carga seriam muito elevadas. Por conseguinte, a água de alimentação deverá ser submetida a um conjunto de processos de pré-tratamento com vista a reduzir os riscos de sujamento.

O tratamento da água de alimentação implicará a remoção de sólidos em suspensão, da turvação, de partículas dissolvidas (que poderão precipitar junto da membrana por se ultrapassar o seu limite de solubilidade), e prevenir o desenvolvimento de microrganismos.

### **6.3.2 Equipamento para osmose inversa**

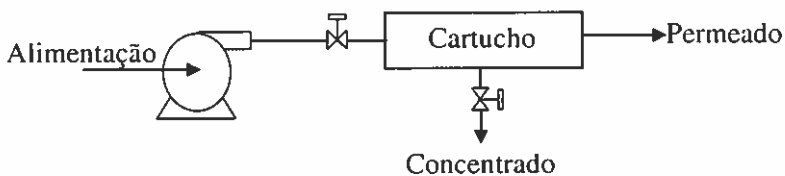
Os custos de operação de uma instalação de osmose inversa correspondem em grande parte à energia consumida na bomba de água de alimentação. Uma unidade de osmose inversa para água salobra pode consumir, com base no permeado, de 1,6 a 2,1 kW.h/m<sup>3</sup>; para água do mar (Applegate, 1984) consumirá de 6,6 a 7,9 kW.h/m<sup>3</sup> se o sistema incorporar uma unidade para recuperação de energia a partir do concentrado.

Uma instalação de tratamento de água por osmose inversa inclui sempre um conjunto de operações para pré-tratamento da água de alimentação à unidade de RO para evitar os diversos problemas já referidos. Assim, a água pode ser submetida aos seguintes processos:

- clarificação (incluindo remoção do ferro dissolvido e em suspensão);
- amaciamento com resinas de permuta iónica;
- adsorção em carvão activado;
- correcção do pH.

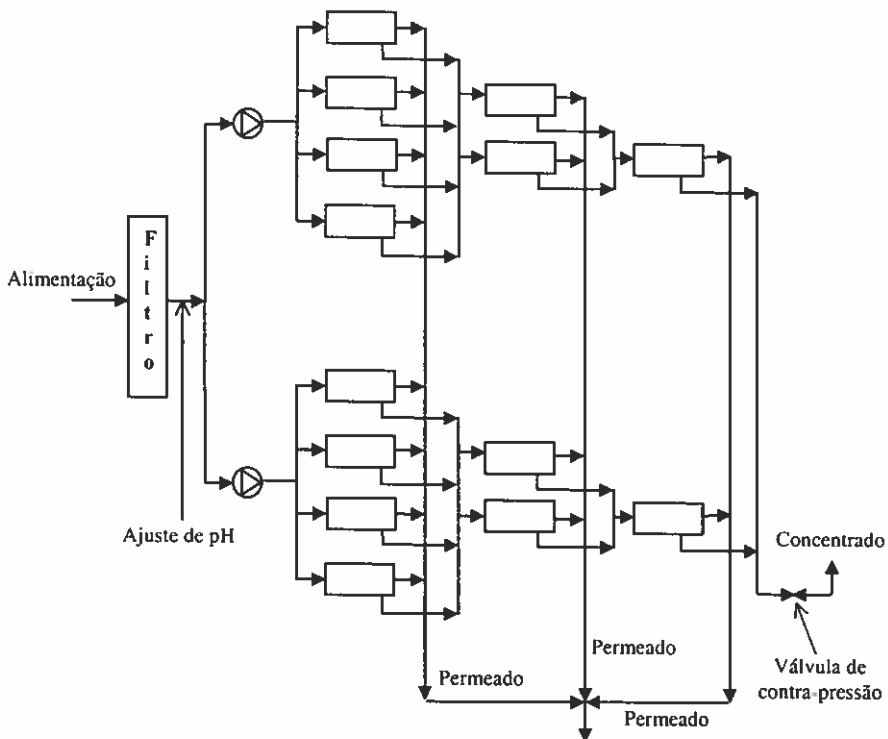
A água, após o pré-tratamento, é introduzida no módulo de RO por meio de uma bomba centrífuga ou de deslocamento positivo. No caso de se usar uma bomba deste último tipo é sempre necessário instalar uma válvula de segurança para evitar pressões elevadas que danificam o equipamento.

Na figura 6.16 apresenta-se um diagrama de fluxo simplificado de uma planta de tratamento de água utilizando a RO. A água de alimentação, depois de filtrada, amaciada, e de se ter feito o ajustamento de pH, é pressurizada e enviada para a unidade RO.



**Figura 6.16** - Diagrama de fluxo de uma unidade simples de osmose inversa.

Quando se pretendem maiores conversões o processo pode ter vários andares, conforme se indica na figura 6.17.



**Figura 6.17** - Diagrama de uma instalação de osmose inversa

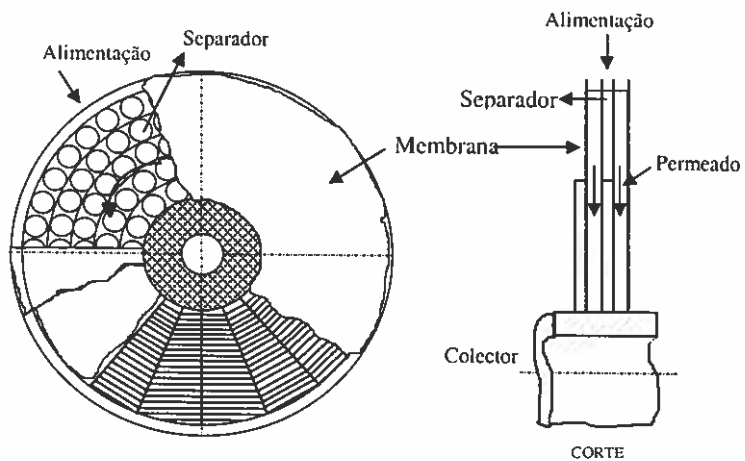
No diagrama da figura 6.17 o concentrado do 1º andar é enviado a uma segunda bateria, o desta à terceira, e o do 3º andar é rejeitado.

Todo o equipamento usado é vulgar na indústria química, excepto os módulos de RO. A única necessidade especial é a

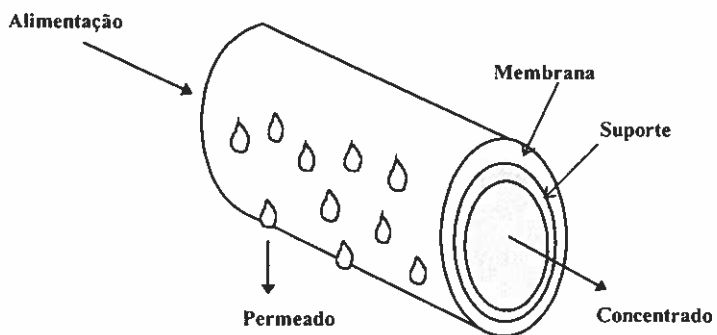
capacidade que o equipamento deverá ter para resistir às elevadas pressões de trabalho, de 0,3 a 4 MPa. Os módulos de osmose inversa são de vários tipos: de quadros, tubulares, tubos helicoidais, espirais enroscadas e fibras ocas. A sua classificação depende da forma dada à membrana, e a existência das diferentes configurações prende-se com a necessidade de ter elevadas áreas de membrana num pequeno volume.

Na configuração de quadros, cada elemento corresponde a um disco de plástico com ambos os lados cobertos com um suporte poroso e, mais exteriormente, a membrana, como se pode ver na figura 6.18. O disco, com um orifício no centro, tem encaixes que permitem a selagem entre discos e também canais para passagem do fluido entre membranas. Estes discos são empilhados num tubo central e o conjunto encerrado num depósito de pressão cilíndrico.

Nas unidades do tipo tubular a membrana cobre completamente a superfície de um tubo de parede porosa que funciona como suporte. A água de alimentação é introduzida à pressão numa das extremidades do tubo, e o produto goteja através da parede do tubo para o seu exterior (figura 6.19). A corrente do concentrado será rejeitada na extremidade oposta do tubo. Este tipo de unidades não é muito usado porque apresenta pequena superfície por unidade de volume.



**Figura 6.18** - Representação esquemática de uma unidade de quadros



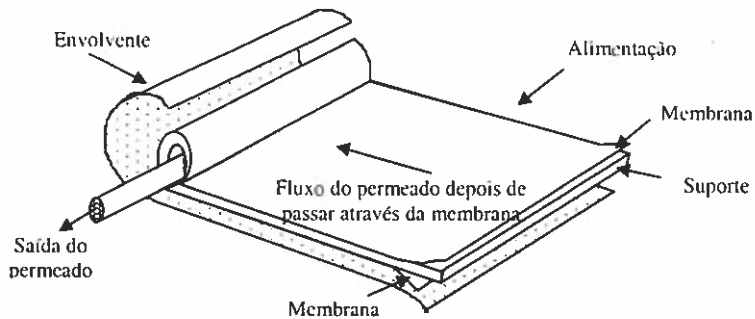
**Figura 6.19** - Representação de uma membrana tubular



Cada unidade RO pode ter um certo número de tubos inseridos numa cabeça comum, como um permutador de calor de carcaça e tubos.

Os outros tipos de unidades baseiam-se em princípios semelhantes aos dos dois tipos anteriores, excepto o de fibras ocas. Neste, as membranas são produzidas sob a forma de fibras ocas, tão finas como o cabelo humano, com paredes de 25  $\mu\text{m}$  de espessura e diâmetros internos de 42  $\mu\text{m}$ . Cada módulo reúne, em feixe, um elevado número de fibras soldadas nas extremidades num espelho em epoxy. O feixe de fibras é incorporado num cartucho com 1,2 m de comprimento e 0,1 a 0,25 m de diâmetro. Estas fibras resistem a pressões elevadas e permitem uma grande área por unidade de volume.

Os módulos de membrana enrolada em espiral são fabricados a partir de duas folhas de membrana plana que têm as extremidades soldadas e contêm no seu interior um suporte poroso que permite a circulação do líquido, como se pode ver na figura 6.20. As folhas são então enroladas num tubo plástico que receberá o permeado e o conduzirá para o exterior do módulo. Este conjunto é depois inserido num cartucho com 10,2 cm ou 20,4 cm de diâmetro e 80,8 cm de comprimento.



**Figura 6.20** - Esquema de fabricação de um módulo de RO do tipo espiral enrolada

Os módulos osmotizadores conseguem rejeitar de 70 a 100% dos sais inorgânicos, alguns compostos orgânicos, corantes orgânicos, bactérias e vírus. Estes módulos têm sido aplicados não só no tratamento de águas salobras (até 10000 ppm de sólidos dissolvidos) como para o tratamento de águas residuais.



# TRATAMENTO DA ÁGUA DE ALIMENTAÇÃO

## 7.1 Considerações prévias

A água de alimentação a uma caldeira resulta da mistura da água de compensação com o condensado recuperado. Esta mistura é muitas vezes feita no desgaseificador térmico, como adiante se descreve.

Admite-se que a água de compensação foi devidamente preparada para o fim em vista, de acordo com os métodos atrás indicados, e que o condensado não apresenta contaminações. Nestas circunstâncias, e para que a água de alimentação reúna as condições aceitáveis para ser introduzida na caldeira há que remover o oxigénio e outros gases dissolvidos e corrigir, se necessário, o pH.

A correcção do pH é feita por meio de uma base se ele for baixo (ver Capítulo 10, quadro 10.3). Em sistemas de baixa pressão

pode-se usar hidróxido de sódio; em caldeiras de média ou alta pressão preferem-se aminas voláteis, as mesmas que se usam para tratamento do condensado (ver Capítulo 9). Se a alcalinidade for elevada, a sua redução deve ser feita com um composto adaptado ao tratamento da água da caldeira, como o hidrogenofosfato, o di-hidrogenofosfato ou um polifosfato. O uso de um ácido para este fim é arriscado.

Muitas vezes os produtos para tratamento da água da caldeira e do condensado são adicionados à água de alimentação. Esta prática pode introduzir alguns problemas. Por exemplo, se a dureza da água de alimentação for elevada, com a adição de ortofosfato de sódio corre-se o risco de produzir um precipitado que promoverá os processos de corrosão-erosão.

O tratamento mais importante, e muitas vezes único, a que a água de alimentação é submetida é, sem dúvida, a redução da concentração de oxigénio. É esse processo que passamos a descrever.

## **7.2 Redução do oxigénio**

### **7.2.1 Introdução**

O oxigénio participa nas reacções de corrosão do ferro e aço como despolarizante catódico. Se atendermos às reacções de eléctrodo (equações (7.1) e (7.2)), facilmente se verifica que a

velocidade de corrosão é directamente proporcional à quantidade de oxigénio presente. Sendo assim, reduzir a sua concentração significará, obviamente, diminuir a velocidade de corrosão do ferro e do aço.



Tendo em atenção que, em sistemas fechados, a velocidade da reacção aumenta com o aumento de temperatura, e que a acção do oxigénio se manifesta sobretudo sob a forma de picaduras, mais importante se torna controlar a sua concentração.

A eliminação de oxigénio pode ser feita por métodos físicos e/ou químicos. Muitas considerações se poderão fazer sobre a melhor solução sob o ponto de vista económico. Contudo, muitos autores defendem o princípio da máxima segurança e de que investimentos nesta área serão justificados por redução do número de paragens imprevistas e inesperadas.

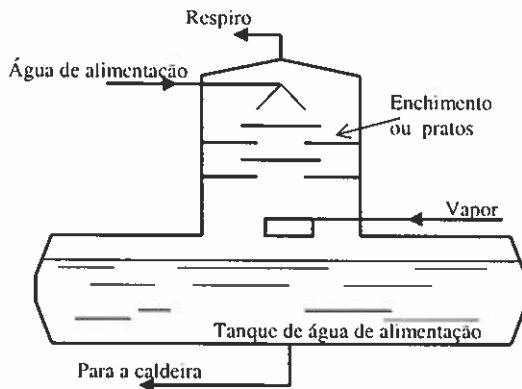
## 7.2.2 Desgaseificação térmica

O método físico para eliminar gases dissolvidos na água baseia-se nas leis de Henry-Dalton e de Charles: a solubilidade de um gás diminui: 1) com a diminuição da pressão parcial do mesmo na atmosfera envolvente; 2) com o aumento de temperatura. A solubilidade de gases em água depende ainda da sua capacidade de reagir com a água ou com outros compostos nela dissolvidos. O oxigénio não reage em água e, portanto, a sua remoção (desabsorção) é simples. O contrário acontece, por exemplo, com o anidrido carbónico, cuja desabsorção se torna mais complexa devido à facilidade com que este gás gera hidrogenocarbonato. Como em qualquer processo de transferência de massa, a eficácia da remoção de gases é favorecida pelo aumento da turbulência e da área de transferência. A forma mais simples (e económica) de o conseguir consiste em promover o contacto directo e íntimo entre vapor de água e a água que se pretende desgaseificar, tendo esta sido previamente dividida em gotículas.

Os desgaseificadores mecânicos usam vapor para retirar gases dissolvidos da água, transportando-os para a atmosfera. O vapor fornece eficazmente calor à água de alimentação e, por outro lado, é pobre noutros gases o que favorece o processo de transferência de massa.

No mercado existem inúmeros tipos de desgaseificadores. Os mais simples apenas garantem um contacto directo entre a água e o vapor, e o aquecimento daquela permite a libertação dos gases por diminuição da sua solubilidade. A concentração de oxigénio à saída de unidades deste tipo é da ordem de  $0,4 \text{ mg } O_2/L$ . Os desgaseificadores de uso mais comum, como o da figura 7.1, garantem geralmente concentrações inferiores a  $0,01 \text{ mg } O_2/L$ . Neste tipo de desgaseificadores a água é dividida em gotículas por meio de pulverizadores e/ou por queda ao longo de pratos.

Nos desgaseificadores de pratos (figura 7.1), a água entra na parte superior e é pulverizada numa atmosfera de vapor, ocorrendo aqui o primeiro aquecimento da água.



**Figura 7.1** - Esquema de um desgaseificador térmico com pulverização e pratos

Os pratos de distribuição são montados de tal forma que a água cai de prato para prato em filme fino. Deste modo, promove-se



o aquecimento desejado da água e, simultaneamente, a transferência dos gases para o vapor que flui em contra-corrente. Este, além de elevar a temperatura da água até ao ponto de ebulição, arrastará os gases removidos, enviando-os para a atmosfera. Finalmente a água cai no tanque de armazenagem, mais conhecido por tanque de água de alimentação, onde poderá receber uma quantidade extra de vapor.

O vapor é alimentado na base da torre de desgaseificação, de preferência no tanque de água de alimentação. A sua alimentação é regulada pela pressão na torre, de forma a garantir sempre uma pressão ligeiramente superior à atmosférica.

Existem desgaseificadores sem pratos e apenas com pulverização muito fina da água. A eficácia de um desgaseificador deste tipo depende do impacto entre o vapor de aquecimento e a água, exigindo-se uma turbulência elevada para garantir a energia necessária à dispersão da água em gotículas e assim produzir uma significativa área de transferência. Como a remoção de gases se deve fazer em período curto há que garantir um caudal de vapor adequado. Para baixas cargas ou temperatura da água à entrada elevada, a necessidade de vapor diminui e, nessas condições, a atomização da água é deficiente, resultando num fraco rendimento do desgaseificador. Nos desgaseificadores de pratos a diminuição da eficiência não é sentida para baixas cargas. Independentemente do tipo de desgaseificador, a remoção dos gases para a atmosfera é um factor de operação crítico. Uma má remoção acarreta concentrações

de gases elevadas na água tratada. Por isso, é preferível utilizar algum excesso de vapor para garantir a máxima remoção de gases. A quantidade de gases (vapor incluído) a retirar é estimada em 1,5 a 2 kg por tonelada de água desgaseificada. Este valor pode subir aos 3 kg/ton quando a concentração em anidrido carbónico é importante.

Para o eficaz funcionamento do desgaseificador térmico, a temperatura da água desgaseificada deve ser a correspondente ao ponto de ebulição (105-120°C) para a pressão de funcionamento da unidade. Por outro lado, a quantidade de vapor a fornecer deverá ser suficiente para aquecer a água e levá-la à ebulição nas condições em jogo. Como estimativa grosseira e para uma instalação “normal”, o consumo de vapor, num desgaseificador térmico é cerca de 15% do caudal mássico de água. Cerca de 0,1% do vapor consumido é expulso juntamente com os gases.

### **7.2.3 Desoxigenação química**

#### **7.2.3.1 Aspectos gerais**

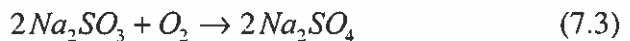
Qualquer substância redutora que reaja completa e rapidamente com o oxigénio e que não se decomponha termicamente em produtos perigosos para o sistema, poderá ser utilizada para este fim. Aquelas condições são necessárias mas não suficientes. O

reductor a utilizar deverá ainda ser compatível com as condições de funcionamento.

Os produtos à base de sulfito (sulfito de sódio,  $Na_2SO_3$ , hidrogenossulfito de sódio,  $NaHSO_3$ , e dissulfito de sódio,  $Na_2S_2O_5$ ), os produtos à base de hidrazina,  $N_2H_4$ , são os redutores tradicionalmente utilizados, embora não exclusivos. Hoje o mercado dispõe de uma grande variedade de produtos, como a hidroquinona, o ácido ascórbico, a dietilhidroxilamina, a hidrazida ou carbohidrazida e os taninos, que são, na maioria dos casos, alternativas à hidrazina sempre que a utilização desta ofereça dúvidas no que respeita à segurança e higiene industrial.

### 7.2.3.2 Utilização de sulfito de sódio

O sulfito de sódio reage com o oxigénio de acordo com a equação:



Analisando a equação (7.3) podemos concluir: 1) 7,9 g de sulfito de sódio puro reagirá com 1,0 g de oxigénio dissolvido; 2) por cada grama de sulfito de sódio resultará 1,1 g de sulfato de sódio.

A introdução de sais no sistema pode ser um grande inconveniente. Por exemplo, se a água de compensação for

desmineralizada a concentração de sais na água da caldeira e, portanto, na purga, é quase exclusivamente da responsabilidade do sulfito utilizado.

A velocidade da reacção de oxidação do sulfito depende da temperatura e beneficia da presença de catalisadores como, por exemplo, sais de cobalto ou de cobre. A adição de um sal de cobalto equivalente a uma concentração, na água de alimentação, de 0,001 mg Co/L é suficiente. Nestas circunstâncias, e sendo desejável que o oxigénio seja reduzido antes da entrada da água na caldeira, o sulfito de sódio, como qualquer desoxigenante, deverá ser adicionado o mais cedo possível, de preferência no tanque de água de alimentação e, obviamente, a seguir ao desgaseificador.

Sendo os produtos refinados à base de sulfito aprovados pela Food and Drug Administration<sup>1</sup> (FDA), a sua utilização na indústria alimentar e afins generalizou-se. E poucos são os substitutos aprovados, podendo referir-se, como exemplo, o ácido ascórbico ou os seus sais.

Dados os riscos de decomposição em sulfureto de hidrogénio ou anidrido sulfuroso, a altas temperaturas, o sulfito não deve ser usado em caldeiras operando com pressões superiores a 9 MPa. De qualquer forma, a utilização de sulfito, nestas condições, não é hoje comum porque o uso cada vez mais generalizado de água

---

<sup>1</sup> Organismo oficial americano que regulamenta a utilização de produtos químicos.

desmineralizada tornaria muito importante a contribuição do sulfito para aumentar o teor de sólidos dissolvidos na água da caldeira.

Porque introduzirá sólidos, o sulfito de sódio não deve ser utilizado no atemperamento<sup>1</sup> e na saturação de vapor. Deverá, para esta aplicação, escolher-se a hidrazina desde que a indústria em causa não exija produtos especiais.

É prática habitual controlar a adição de sulfito de sódio medindo o seu residual na água da caldeira. A presença de residual não garante que a reacção foi completa. Claro que se aquele for nulo, a probabilidade de o oxigénio ter entrado no sistema é bastante grande. Por isso, se definem os residuais que devem ser encontrados na água da caldeira e que constam do Quadro 7.1.

**Quadro 7.1** - Residuais de sulfito em águas de caldeira

Pressão da caldeira, MPa	Residual de sulfito, mg $SO_3/L$
0 a 1	30 a 60
1 a 2	30 a 40
2 a 4	20 a 30
4 a 6	10 a 15
6 a 9	5 a 10

<sup>1</sup> Chama-se *atemperamento* à introdução de água de elevada pureza no vapor, para controlo da sua temperatura, a nível do sobreaquecedor.

**Exemplo 7.1** - Admitamos que a água de alimentação a uma caldeira tem 0,2 mg/L de oxigênio dissolvido e que a água da caldeira concentra 70 vezes. Calcular o consumo diário de sulfito de sódio com 50% de pureza, sendo o caudal de água de alimentação, 15,2 ton/h.

**Resolução:**

Consumo de sulfito de sódio puro para reduzir o oxigênio,

$$M_1 = 0,2 \times 7,9 = 1,6 \text{ mg/L}$$

Consumo de sulfito de sódio puro para garantir um residual de 45 mg  $SO_3/L$  na água da caldeira,  $(SO_3)_B$ ,

$$M_2 = \frac{(SO_3)_B}{N_c} \times \frac{126}{80} = \frac{45 \times 1,575}{70} = 1,0 \text{ mg/L}$$

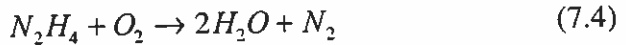
Consumo total,  $M = M_1 + M_2 = 1,6 + 1,0 = 2,6 \text{ mg/L}$

Consumo horário de sulfito de sódio @ 50%,  
 $C = \frac{2,6 \times 15,2}{0,5} = 79 \text{ g/h}$

Consumo diário de sulfito de sódio @ 50%,  
 $D = 24 \times 79 = 1896 \text{ g/dia}$

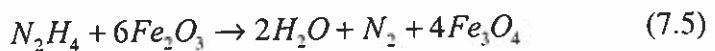
### 7.2.3.3 Utilização de hidrazina

A hidrazina, um composto fortemente polar, reage com o oxigénio de acordo com a seguinte equação:



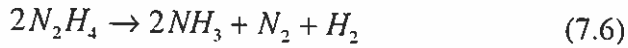
Analisando a equação (7.4) verifica-se que os produtos de reacção não acrescentam sais dissolvidos à água da caldeira e que 1 g de hidrazina pura reduzirá 1 g de oxigénio. A reacção descrita pela equação (7.4) é razoavelmente rápida para temperaturas superiores a 100°C. Para valores de pH à volta de 9-9,5, e com um pequeno excesso de hidrazina (0,02 mg/L), 2 a 3 segundos é o tempo suficiente para que a hidrazina reaja com o oxigénio presente nestas condições.

A hidrazina também tem capacidade para reagir com óxidos metálicos, como por exemplo com o sesquióxido de ferro:



A reacção representada pela equação (7.5) é importantíssima na passivação de uma caldeira, factor determinante na sua conservação.

A temperaturas superiores a 220°C, a hidrazina pode sofrer decomposição, de acordo com a equação:



A produção de hidrogénio pode afectar o aço macio de que é constituída a caldeira (ver Capítulo 5), pelo que precauções especiais deverão ser tomadas nestas circunstâncias.

A utilização de hidrazina para tratamento da água de alimentação às caldeiras está totalmente vedada às indústrias alimentares, ou afins. Noutras aplicações, a sua manipulação deverá estar sob vigilância médica, dadas as actuais suspeitas relativamente ao possível efeito cancerígeno associado a este produto.

A forma de aplicação da hidrazina segue as regras atrás referidas para o sulfito de sódio. Porém, e como é um produto volátil, o excesso de hidrazina deverá ser comandado pelo seu residual à entrada do economizador, 0,02 a 0,04 mg  $N_2H_4/L$ .

A hidrazina é um irritante forte para a pele e mucosas. Entre os seus efeitos tóxicos incluem-se danos no sistema nervoso central, fígado e rins. O cheiro penetrante da hidrazina permite detectá-la em concentrações no ar ambiente da ordem dos 3-4 mg/m<sup>3</sup>. Contudo, o limite geralmente aceite é de 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Pode-se assumir que a hidrazina é usada com segurança desde que não haja contacto directo com a pele e mucosas e desde que a sua concentração no ar ambiente seja inferior a 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Se a hidrazina for usada em condições tais



que se gere o seu vapor, deve-se prever uma muito boa ventilação de modo a garantir concentrações na atmosfera inferiores a  $0,1 \text{ mg/m}^3$ .

As soluções aquosas de hidrazina com concentrações inferiores a 40% não são inflamáveis. Para a hidrazina anidra o ponto de inflamação é  $50^\circ\text{C}$ . Se molharmos um pano ou um papel com solução de hidrazina e deixarmos evaporar a água pode acontecer aquele entrar em combustão espontaneamente.

Os derrames de hidrazina devem ser tratados antes de atingirem a estação de tratamento de águas residuais. Aconselha-se o uso de hipoclorito de cálcio ou de sódio que a oxidarão a azoto e água. Esta reacção é rápida a pH entre 5 e 8, mas poderá ser incompleta para valores de pH muito mais elevados.

# 8

## TRATAMENTO DA ÁGUA DA CALDEIRA

### 8.1 Considerações prévias

O tratamento de água da caldeira, referido muitas vezes como tratamento interno, que é feito por recurso à adição de produtos químicos ou por actuação sobre a purga, tem exactamente os mesmos objectivos que os tratamentos anteriores: manter a caldeira limpa, livre de processos corrosivos e produzindo vapor não contaminado.

O tipo de tratamento interno a aplicar é função do desenho da caldeira, da qualidade da água de alimentação, do uso que se vier a dar ao vapor, da pressão de funcionamento e da própria experiência da central.

Os tratamentos actuais podem ser divididos em dois grandes grupos: 1) à base de fosfatos e 2) sem fosfatos. A água da grande maioria das caldeiras é tratada com formulações à base de fosfatos. Nas caldeiras de baixa e média pressão, aqueles sais são usados com

o principal objectivo de precipitar o cálcio no seio da água e assim prevenir o sujamento das superfícies de transferência de calor. Em caldeiras de média e alta pressão, e quando a água de alimentação tem qualidade aceitável, os fosfatos podem ser usados apenas para corrigir o pH da água da caldeira.

Os métodos de tratamento que não usam fosfatos recorrem a dispersantes sintéticos ou a complexantes que têm como principal função impedir a precipitação dos sais de cálcio. Este tipo de tratamento só é aplicável a caldeiras de baixa e média pressão. Para caldeiras de alta pressão, e com águas de alimentação de elevada qualidade, é corrente o uso exclusivo de produtos voláteis.

A concretização de um tratamento interno eficaz implicará uma criteriosa selecção de produtos, a definição de doses a aplicar e do sistema de controlo a ser implementado. Uma longa lista de produtos químicos são usados no tratamento interno. No quadro 8.1 apresentam-se os mais importantes.

**Quadro 8.1 - Produtos químicos para tratamento de águas de caldeira**

Função	Produto
Controlo de pH e alcalinidade	Hidróxido de sódio
	Carbonato de sódio
	Ortofosfato de sódio
	Hidrogenofosfato de sódio
	Hexametafosfato de sódio
	Tripolifosfato de sódio
Precipitação de cálcio	Pirofosfato de sódio
	Ortofosfato de sódio
	Hidrogenofosfato de sódio
	Hexametafosfato de sódio
	Tripolifosfato de sódio
Complexação dos iões cálcio e magnésio	Pirofosfato de sódio
	Etilenodiaminotetracetato de sódio
Dispersão de precipitados	Nitrilotriacetato de sódio
	Taninos
	Ligno-sulfonatos
	Amidos modificados
	Fosfonatos
Prevenção de espuma	Polímeros sintéticos
	Poliálcoois, etc.

## 8.2 Tratamento por precipitação

Num tratamento por precipitação pretende-se impedir que determinados componentes presentes na água da caldeira, como o  $Ca^{2+}$  e o  $Mg^{2+}$ , introduzidos através da água de alimentação, venham

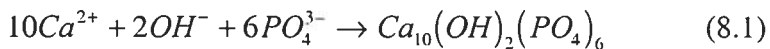
a produzir depósitos ou incrustações que afectem a sua operação normal.

Como se referiu no Capítulo 2, a utilização, no passado, de carbonato de sódio na água da caldeira tinha como objectivo principal precipitar rapidamente o cálcio, como carbonato, no seio da água e assim prevenir a sua precipitação e cristalização nas superfícies de transferência de calor. Procurava-se também impedir a precipitação do sulfato de cálcio, composto de remoção muito mais difícil. A correcta aplicação do carbonato de sódio originava precipitados muito finos, que se mantinham em suspensão para posterior extracção através da purga.

Nos tratamentos actuais por precipitação, generalizou-se o uso de produtos baseados em fosfato e por três razões principais: 1) o fosfato de cálcio é bastante mais insolúvel do que o carbonato de cálcio; 2) o ião fosfato contribui para a passivação da superfície metálica, garantindo, assim, melhores condições de protecção da caldeira; 3) os fosfatos de cálcio, nas suas diferentes formas, e em particular a hidroxiapatite,  $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ , são compostos friáveis e que facilmente se mantêm em suspensão na água. Por estas razões, a introdução deliberada de um composto contendo fosfato evitará a formação de incrustações e manterá a caldeira limpa. Qualquer dos produtos referidos no quadro 8.1 pode ser seleccionado. A sua escolha depende de alguns factores como, por exemplo, a alcalinidade da água, ponto de dosificação, o preço, etc.

Um tratamento deste tipo só deve ser aplicado para águas de alimentação com dureza inferior a 60 mg  $CaCO_3/L$ , pois no caso contrário precipitam grandes e inconvenientes quantidades de fosfato de cálcio. Os programas por precipitação de fosfatos podem ser usados em sistemas operando a pressões até 19 MPa; no entanto, raramente se aplicam em sistemas operando a pressões superiores a 8,5 MPa.

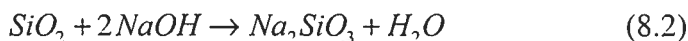
O tratamento com produtos à base de fosfato é favorecido se a alcalinidade da água da caldeira apresentar valores adequados para precipitar, preferencialmente, a hidroxiapatite,  $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ , de acordo com a reacção representada pela equação:



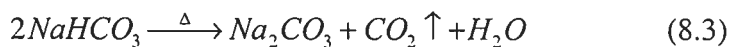
Para precipitar 1 mol de cálcio são consumidos 0,2 mol de hidróxido e 0,6 mol de fosfato. Em unidades mais vulgares teremos: 1 mg de cálcio como  $CaCO_3$  consome 0,08 mg de soda cáustica e 0,57 mg  $PO_4$  (de um composto contendo este grupo).

Neste tipo de tratamento, o magnésio não precipita na forma de um fosfato mas sim como hidróxido ou silicato. Ambos os precipitados se mantêm facilmente em suspensão desde que se mantenha a alcalinidade em valores correctos. Se o pH da água da caldeira baixar bastante, o silicato de magnésio pode originar incrustações duras.

A sílica pode ser estabilizada na forma de metassilicato de sódio, por reacção com uma base e de acordo com a reacção representada pela equação (8.2).



A equação (8.2) mostra que a *alcalinidade* “O”<sup>1</sup>, expressa como mg  $CaCO_3/L$ , deve ser 1,7 vezes a concentração de sílica, expressa como mg  $SiO_2/L$ , para que esta se mantenha solubilizada. Na água de alimentação, a alcalinidade *M* refere principalmente a presença de hidrogenocarbonato. Por efeito térmico, na caldeira o hidrogenocarbonato decompõe-se de acordo com as equações (8.3) e (8.4) em carbonato, hidróxido e anidrido carbónico que se transfere para o vapor.



O valor da alcalinidade *P* da água da caldeira dependerá, então, da alcalinidade *M* da água de alimentação, da temperatura e do

---

<sup>1</sup> Vulgarmente, a *alcalinidade* “O” é determinada subtraindo o valor da alcalinidade *M* ao dobro da alcalinidade *P* ( $O = 2P - M$ ); A alcalinidade “O” é relacionada com a concentração de hidróxido; em água de caldeira a expressão apresentada é incorrecta, porque existem outras bases para além do hidrogenocarbonato, carbonato e hidróxido. Por isso, é mais correcto precipitar o carbonato e o fosfato com bário e depois determinar a alcalinidade “O”.

número de concentrações da água da caldeira. Se for necessário aumentar a alcalinidade  $P$  da água da caldeira adicionam-se bases à água de alimentação ou diminui-se, se possível, a quantidade de água a purgar. Para reduzir a alcalinidade  $P$  na água da caldeira usam-se produtos para tratamento interno que reajam com bases como, por exemplo, o hidrogenofosfato de sódio e os polifosfatos. Em alternativa, aumenta-se a purga.

Como a concentração de cálcio na água de alimentação não é constante, é habitual manter na água da caldeira uma reserva de fosfato que designaremos por residual. No quadro 8.2 apresentam-se os valores estabelecidos para o residual de fosfato na água da caldeira, em função da pressão de funcionamento. Nesse mesmo quadro apresentam-se também os valores da alcalinidade “ $O$ ” necessária para garantir a precipitação da hidroxiapatite.

No quadro 8.3 apresentam-se diferentes produtos à base de fosfato, usados em tratamentos internos, indicando-se algumas das respectivas características.

**Quadro 8.2 - Parâmetros de controlo na água da caldeira para tratamentos do tipo fosfato residual**

Parâmetro	Limites				
Pressão de funcionamento, MPa	< 1	1-2	2-4	4-6	6-8
Fosfato, mg $PO_4/L$	30-60	30-60	20-40	15-20	10-15
Alcalinidade “ $O$ ”, mg $CaCO_3/L$	300-400	250-300	150-200	120-150	100-120



**Quadro 8.3** - Produtos à base de fosfato usados em tratamentos internos

Produto	Fórmula	Massa molar, g.mol <sup>-1</sup>	%PO <sub>4</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ortofosfato de sódio hidratado	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	380	24,9	18,9
Ortofosfato de sódio anidro	$Na_3PO_4$	164	57,6	43,2
Hidrogenofosfato de sódio hidratado	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358	26,5	19,9
Hidrogenofosfato de sódio anidro	$Na_2HPO_4$	142	66,8	50,1
Dihidrogenofosfato de sódio hidratado	$NaH_2PO_4 \cdot 2 \cdot 1H_2O$	156	60,8	45,6
Dihidrogenofosfato de sódio anidro	$NaH_2PO_4$	120	79,1	59,3
Hexametáfosfato de sódio	$(Na_3PO_3)_6$	612	93,1	69,9
Tripolifosfato de sódio	$Na_5P_3O_{10}$	368	77,5	58,1

**Exemplo 8.1** - Consideremos o sistema do exemplo 4.1. A dureza da água de alimentação é 1 mg  $CaCO_3/L$ . Determinar as necessidades em ortofosfato de sódio ( $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ) e hidróxido de sódio para garantir um tratamento interno correcto.

**Resolução:**

Consumo de soda cáustica @ 50%: 0,16 mg/L, isto é,  
 $15,2 \times 0,16 = 2,4$  g/h.

Consumo de ortofosfato de sódio: 0,57 mg  $PO_4/L$ , isto é,  
 $0,57 \times (380/95) = 2,28$  mg  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O/L$ , o que corresponde a  
 $15,2 \times 2,28 = 43$  g/h.

## **8.3 Tratamento interno sem fosfatos**

Por razões ambientais, procura-se substituir o fosfato em diversas aplicações, em particular no tratamento de águas de caldeira. Por isso desenvolveram-se outros tipos de tratamento, nomeadamente à base de polímeros sintéticos ou recorrendo à utilização de complexantes.

### **8.3.1 Tratamento interno com polímeros**

Num tratamento deste tipo é principal objectivo prevenir a formação de depósitos contendo cálcio ou magnésio recorrendo a dispersantes sintéticos ou naturais.

De entre os produtos sintéticos destacam-se: poliacrilato e polimetacrilato de sódio; co-polímeros dos ácidos acrílico e metacrílico, de etileno e ácido maleico, e dos ácidos estireno-sulfónico e maleico. O ligno-sulfonato de sódio, o tanino e o amido são produtos naturais usados há muito tempo.

Os dispersantes previnem o sujamento das superfícies de transferência de calor segundo diferentes mecanismos: 1 - inibição de reacções de precipitação; 2 - inibição do crescimento de cristais; 3 - adsorção na superfície dos cristais: por reforço da carga, a repulsão entre as partículas aumenta, contrariando a sua agregação. Este último mecanismo é preferido, porque a velocidade de crescimento

dos cristais de carbonato de cálcio, nas condições existentes numa caldeira, é muito elevada.

As dosagens de dispersantes a usar dependerão da dureza da água de alimentação, das condições de funcionamento da caldeira e do produto. São vulgares consumos de 10 a 100 mg/L.

Estes produtos podem ser usados como complemento em tratamentos com fosfatos. Garantem superfícies de transferência de calor mais limpas e favorecem a remoção de precipitados através da purga.

### 8.3.2 Tratamento interno com complexantes

Pode-se prevenir o sujamento do lado água da caldeira complexando e mantendo em solução os iões que estão na origem de precipitados, como o  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , etc.. O etilenodiaminotetracetato de sódio,  $Na_4EDTA$  e o nitrilotriacetato de sódio,  $NaNTA$ , são os produtos mais populares.

Tratando-se de reacções de complexação, as dosagens de produtos dependem da estequiometria da reacção. Por exemplo, 1 mg  $Ca^{2+}$  consome 9,5 mg  $Na_4EDTA$ . Além da quantidade necessária para a completa complexação do metal, neste tipo de tratamento recomenda-se utilização de um excesso, de modo a manter um residual de 5 mg/L de complexante na água da caldeira.

Por outro lado, e porque as constantes de formação,  $K_F$ , dos complexos de magnésio são baixas, conforme se pode verificar no quadro 8.4, os riscos de precipitação dos hidróxido e silicato de magnésio são elevados.

**Quadro 8.4** - Constantes de formação de complexos de alguns metais com o *EDTA* e o *NTA*

Ião metálico	log $K_F$	
	<i>EDTA</i>	<i>NTA</i>
Ca <sup>2+</sup>	10,59	6,41
Mg <sup>2+</sup>	8,69	5,41
Fe <sup>2+</sup>	14,33	8,82
Fe <sup>3+</sup>	25,1	15,9

Como o *EDTA* e o *NTA* se decompõem a temperaturas superiores a 200°C e os produtos de decomposição são corrosivos para os órgãos da caldeira, a sua utilização em tratamentos internos foi praticamente abandonada.

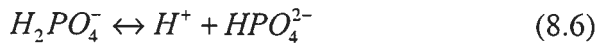
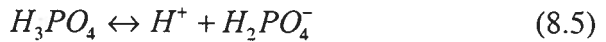
## 8.4 Tratamento “fosfato - pH coordenado”

Nas caldeiras operando a pressões superiores a 8 MPa a probabilidade de formação de soluções concentradas e localizadas de *OH* aumenta consideravelmente e, nestas circunstâncias, os riscos de existência de corrosão cáustica e craqueamento por hidrogénio são muito maiores. Assim, interessa ter concentrações de hidróxido

muito baixas ou mesmo nulas. Este objectivo pode ser conseguido por meio de tratamentos do tipo “fosfato-pH coordenado” e “só com produtos voláteis”.

Segundo Barker (1975), em 1942, Purcell e Whirl apresentaram as bases do tratamento fosfato-pH coordenado para evitar a fragilidade cáustica que, na altura, era muito comum em caldeiras rebitadas. Este tratamento aplicou-se mais tarde a caldeiras de alta pressão utilizando água desmineralizada de elevada pureza e ainda se mantém nos nossos dias.

As reacções de protólise do ácido fosfórico são traduzidas pelas equações (8.5), (8.6) e (8.7),



As constantes de protólise respectivas são:

$$\frac{|H^+| \times |H_2PO_4^-|}{|H_3PO_4|} = K_1 = 7,5 \times 10^{-3} \quad (8.8)$$

$$\frac{|H^+| \times |HPO_4^{2-}|}{|H_2PO_4^-|} = K_2 = 6,2 \times 10^{-8} \quad (8.9)$$

$$\frac{|H^+| \times |PO_4^{3-}|}{|HPO_4^{2-}|} = K_3 = 4,8 \times 10^{-13} \quad (8.10)$$

Por manipulação matemática, pode-se determinar a proporção relativa,  $f_x$ , de cada uma das espécies em solução preparada com água destilada. Os resultados são os seguintes:

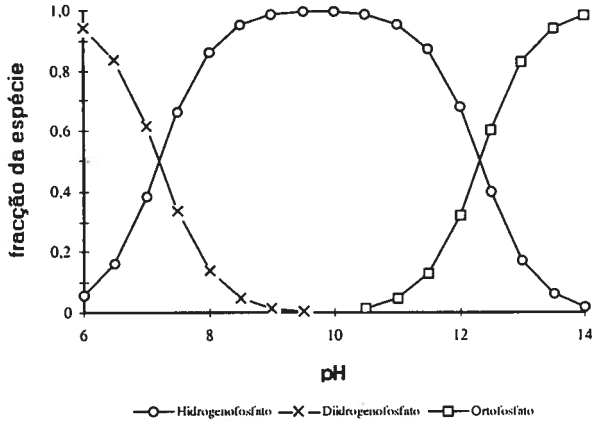
$$f_{PO_4^{3-}} = \frac{2,23 \times 10^{-22}}{|H^+|^3 + 7,5 \times 10^{-3} |H^+|^2 + 4,65 \times 10^{-10} |H^+| + 2,23 \times 10^{-22}} \quad (8.11)$$

$$f_{HPO_4^{2-}} = \frac{4,65 \times 10^{-10} \times |H^+|}{|H^+|^3 + 7,5 \times 10^{-3} |H^+|^2 + 4,65 \times 10^{-10} |H^+| + 2,23 \times 10^{-22}} \quad (8.12)$$

$$f_{H_2PO_4^-} = \frac{7,5 \times 10^{-3} \times |H^+|}{|H^+|^3 + 7,5 \times 10^{-3} |H^+|^2 + 4,65 \times 10^{-10} |H^+| + 2,23 \times 10^{-22}} \quad (8.13)$$

Na figura 8.1 representam-se as curvas que relacionam a fracção de cada espécie (hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato e ortofosfato) com o pH.

O pH da água de uma caldeira deve estar compreendido entre 9 e 11,7. Neste intervalo de pH predominarão as espécies  $PO_4^{3-}$  e  $HPO_4^{2-}$ .



**Figura 8.1** - Fracção da espécie geradora de  $PO_4^{3-}$ , em função do pH

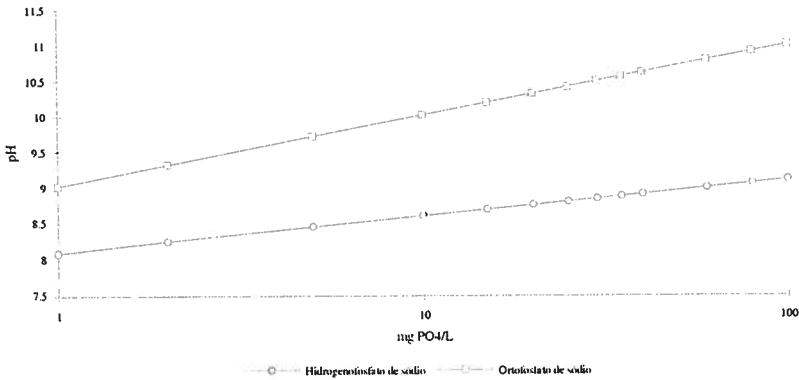
Admitamos que dissolvemos uma dada quantidade de ortofosfato de sódio,  $a$  mol de  $PO_4/L$  (proporção molar do produto:  $Na \div PO_4 = 3 \div 1$ ) em água pura. No equilíbrio, a solução apresentará um pH que pode ser calculado pela equação (8.14).

$$pH = -\log \frac{-1 + \sqrt{1 + 192a}}{96} \quad (8.14)$$

Se em vez de ortofosfato de sódio dissolvermos hidrogenofosfato de sódio,  $a$  mol de  $PO_4/L$  (proporção molar do produto:  $Na \div PO_4 = 2 \div 1$ ), no equilíbrio o pH da solução pode ser calculado pela equação (8.15).

$$pH = -\log \frac{-1 + \sqrt{1 + 24,8 \times 10^6 \cdot a}}{12,4 \times 10^6} \quad (8.15)$$

Na figura 8.2, representam-se graficamente as equações (8.14) e (8.15).



**Figura 8.2** – Representação gráfica da variação de pH em função da concentração de fosfato, de acordo com as equações (8.14) e (8.15)

A razão molar  $Na:PO_4$  determina, na prática, as condições em que se processa o tratamento fosfato-pH coordenado. O programa é controlado por injeção na água da caldeira de soluções de combinações de ortofosfato, hidrogenofosfato ou dihidrogenofosfato de sódio para garantir o pH desejado, sem a presença de  $OH$  livre. A filosofia do método de tratamento determina a escolha de uma zona de operação em que a relação entre o fosfato e o pH é limitada pela razão molar  $Na:PO_4$ . Em caldeiras operando a alta pressão (>12 MPa), prefere-se como limite superior o valor  $Na:PO_4 = 2,6$  e, como limite inferior,  $Na:PO_4 = 2,3$ . Em caldeiras operando a pressões entre 7 e 12 MPa, o tratamento pode admitir um ligeiro residual de



hidróxido. No quadro 8.5 apresentam-se as limitações a impor à água da caldeira para diferentes pressões de funcionamento.

O êxito deste tipo de tratamento depende da qualidade da água de alimentação. No quadro 8.6 apresentam-se as especificações de controlo para a água de alimentação e para a água da caldeira.

**Quadro 8.5** – Especificações de controlo para os programas fosfato – pH coordenado

Pressão MPa	$ OH^- $ máxima mg $CaCO_3/L$	Residual de fosfato mg $PO_4/L$	Intervalo de pH	$Na:PO_4$ mínimo	$Na:PO_4$ máximo
7 - 10	10	3 - 10	9,7 – 10,2	3,0	-
10 - 12	5	3 – 5	9,7 – 10,0	3,0	-
12 -14	-	10 - 25	9,4 – 10,1	2,3	2,6
> 14	-	2 - 10	9,1 – 9,7	2,3	2,6

**Quadro 8.6** - Especificações de controlo para a água de alimentação e para a água da caldeira

Parâmetro	Água de alimentação	Água da caldeira
Condutividade, $\mu S/cm$	< 10	< 100
Condutividade <sup>1</sup> , $\mu S/cm$	< 0,5	-
pH	8,8 – 9,6	9,1 – 10,1 <sup>2</sup>
Sódio, $\mu g Na/L$	< 5	-
Oxigénio, $\mu g O_2/L$	< 7	-
Hidrazina, $\mu g N_2H_4/L$	< 30	-
Fosfato, $\mu g PO_4/L$	-	2 – 25 <sup>2</sup>
Sílica, $\mu g SiO_2/L$	< 5	-
Ferro total, $\mu g Fe/L$	< 10	-
Cobre total, $\mu g Cu/L$	< 10	-

<sup>1</sup> Condutividade, em contínuo, da amostra após passagem em resina catiónica forte na forma H

<sup>2</sup> Conforme quadro 8.5.

## **8.5 Tratamento “só com produtos voláteis”**

Este tipo de tratamento aplica-se em caldeiras cuja água de alimentação é de elevada pureza (condutividade da amostra, após passagem em resina catiónica na forma *H*, inferior a  $0,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) e caracteriza-se por utilizar apenas produtos voláteis.

Neste processo usa-se hidrazina, geralmente em dosagens de 20 ppb, para reduzir oxigénio que eventualmente esteja presente (geralmente a dose é tripla da quantidade de  $O_2$ ) e aminas ou amoníaco, para garantir a correcção do pH para valores entre 8,8 e 9,8.

## **8.6 Tratamento com oxigénio em meio neutro ou ligeiramente alcalino**

O “tratamento com oxigénio”, aplicado com sucesso em caldeiras de uma só passagem e a elevadas pressões (condições próximas do ponto crítico da água) baseia-se na resistência à corrosão, de superfícies de aço macio em contacto com água pura contendo 50 a 150 ppb de oxigénio dissolvido. Para manter esta concentração, pode ser injectada, no condensado recuperado e depois do seu polimento, água oxigenada ou oxigénio puro. Este processo requer o controlo dos sólidos dissolvidos da água de alimentação de tal modo que a condutividade de uma amostra,

tratada com resina catiónica na forma hidrogénio, seja inferior a  $0,15 \mu\text{S/cm}$ .

Para que o tratamento seja eficaz não deverá existir cobre ou suas ligas na linha de água de alimentação. Se aquele metal estiver presente, recomenda-se que se opere com os seguintes limites: pH entre 8,8 e 9,1; concentração de oxigénio inferior a 50 ppb; condutividade da água, após passagem em resina catiónica na forma *H*, inferior a  $0,15 \mu\text{S/cm}$ . A correcção do pH pode ser feita com amoníaco.

O objectivo principal deste tipo de tratamento é prevenir o transporte de ferro com origem na zona pré-caldeira. Assim, o seu sucesso exige concentrações de ferro à entrada do economizador inferiores a 2 ppb.

## TRATAMENTO DE CONDENSADOS

### 9.1 Considerações prévias

Um condensado é, essencialmente, água pura com uma concentração praticamente nula em substâncias suspensas e dissolvidas. Embora a resistividade de um bom condensado seja muito elevada, a presença de gases dissolvidos, como o oxigênio e o anidrido carbônico, torna-o agressivo para o ferro e para o cobre e suas ligas. A presença daqueles gases no vapor, e depois no condensado, tem muito a ver com um tratamento incompleto da água de alimentação, com a decomposição térmica dos carbonatos e hidrogenocarbonatos na caldeira, e com eventuais contaminações dos próprios condensados.

A existência do anidrido carbônico no condensado torna-o ácido e, por isso, promove a corrosão do ferro com a consequente

formação do hidrogenocarbonato de ferro, produto relativamente solúvel no condensado. A estabilidade daquele sal pode ser afectada pela acção do calor ou por variações da pressão parcial do anidrido carbónico na atmosfera envolvente do condensado. Assim, podem ocorrer situações na linha de condensados favoráveis à precipitação do ferro como óxido, hidróxido ou carbonato.

Enquanto a corrosão provocada pelo oxigénio é do tipo localizado com a formação de picaduras, o ataque provocado pelo anidrido carbónico manifesta-se de forma generalizada com a consequente diminuição de espessura do tubo, na zona molhada.

A corrosão do cobre por oxigénio resulta habitualmente na formação de óxido cúprico que, na maioria dos casos, limita o processo. Contudo, a presença de complexantes do cobre impedem a passivação da superfície metálica e o processo corrosivo é intensificado. É o que acontece com a presença conjunta de amoníaco e oxigénio, dando-se o ataque ao cobre e suas ligas com intensidade elevada. O amoníaco tem origem na decomposição de hidrazina e outros produtos usados no tratamento da água da caldeira e dos condensados. Raramente é um contaminante da água de alimentação.

Eventualmente, poderão aparecer outros contaminantes nos condensados, como, por exemplo, o anidrido sulfuroso e o sulfureto de hidrogénio, que resultam da decomposição térmica do sulfito presente na água da caldeira. Esta situação é muito rara, pelo que não

lhe é atribuída grande importância. Todavia, aqueles gases, tal como o anidrido carbónico, conferem acidez ao condensado, pelo que a protecção do sistema será feita exactamente da mesma forma.

Uma boa desgaseificação da água de alimentação e a eliminação de possíveis entradas de ar nas diversas linhas de água, vapor e condensado limitam consideravelmente a corrosão assistida pelo oxigénio. O uso de água de alimentação com alcalinidade baixa, em que a quantidade de carbonato e hidrogenocarbonato disponível na água da caldeira para decomposição térmica é menor, reduz a concentração de anidrido carbónico no vapor e linhas de condensados.

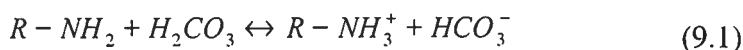
A protecção das linhas de condensados pode ser feita por meio da neutralização com amoníaco ou aminas e/ou pela formação de uma película passiva com aminas "filmantes", como se descreve adiante. O uso destes produtos tem limitações importantes na indústria alimentar ou afins. Recorrendo às regras impostas pela Food and Drug Administration dos Estados Unidos da América, apresentam-se no quadro 9.1 os limites máximos para a concentração de algumas aminas no vapor utilizado na indústria alimentar ou equivalente.

**Quadro 9.1** - Aminas aprovadas e limites máximos, de acordo com FDA (EUA)

Amina	Concentração máxima no vapor, ppm
Ciclohexilamina	10
Dietilaminoetanol	15
Hidrazina	0
Morfolina	10
Octadecilamina	3

## 9.2 Neutralização de condensados

Neutralizar um condensado corresponde, no fundo, a fazer reagir uma base com o anidrido carbónico livre. O aumento do pH para o intervalo 8,5-9,2 é feito com a adição de bases voláteis como o amoníaco e aminas ( $R-NH_2$ ) (morfolina, ciclo-hexilamina, benzilamina, etc.). A reacção de neutralização pode ser descrita pela equação seguinte:



A escolha de uma base deve ter em consideração quatro importantes propriedades:

- solubilidade em água;
- ponto de ebulição;

- basicidade;
- razão de distribuição (concentração da amina no vapor / concentração no condensado)

O valor da razão de distribuição ( $K_D$ ), que depende da temperatura, condiciona a escolha da amina para uma dada situação. A morfolina, com  $K_D = 0,4$  à pressão atmosférica, tem “preferência” pelo condensado e, por isso, é de uso comum em sistemas com um baixo número de pontos de condensação e com linhas de condensado muito curtas. Já a ciclo-hexilamina ou o amoníaco, que apresentam valores de  $K_D$  mais elevados (4,0 e 10,0 à pressão atmosférica, respectivamente) aplicam-se em redes de condensados mais complexas. Por outro lado, se o condensado recuperado é posteriormente enviado a um desgaseificador térmico, aminas com elevados valores de  $K_D$  são desaconselhadas, porque aí as perdas de amina são muito importantes.

Assim, se apenas temos um consumidor de vapor, por exemplo, uma turbina de condensação, a passagem do vapor ao estado líquido é feita em condições únicas; conhecidas as temperaturas do vapor e do condensado, fácil se torna a selecção da amina. A morfolina é, para estes casos, a amina preferida. No caso de um circuito complexo, com condições muito diversas, a escolha



certamente recairá sobre uma mistura de aminas com diferentes razões de distribuição.

O consumo de amina depende da quantidade de anidrido carbónico presente no condensado, do grau de protecção desejado e da basicidade da amina. Esta propriedade da amina, que pode ser determinada a partir da sua constante de ionização, condiciona as quantidades a utilizar para se atingir um desejado objectivo. Aminas com basicidade mais elevada, como a etanolamina, o diaminoetanol e o aminometilpropanol, são usadas em doses mais baixas. No quadro 9.2 apresentam-se propriedades de algumas aminas neutralizantes.

**Quadro 9.2** - Características químicas de algumas aminas (Okazaki, 1985)

Amina	Razão de distribuição	Massa de amina para neutralizar o $CO_2$ , g/g
Amónia	7-10	0,4
Ciclo-hexilamina	2-4	2,3
Diaminometilisopropanol	2-3	2,7
Morfolina	0,4-0,6	2,0
Aminometilpropanol	0,2-0,3	1,7

Com águas de alimentação muito alcalinas, ou com taxas de recuperação de condensados baixas, o consumo de aminas para neutralização é elevado. Por outro lado, a neutralização do condensado não protege o sistema do ataque pelo oxigénio.

As amins neutralizantes podem ser adicionadas directamente ao vapor ou na linha de água de alimentação. Prefere-se esta última solução por ser muito mais simples e garantir ainda uma subida de pH da água de alimentação, evitando-se assim o uso de uma base não volátil. Com este tipo de adição pode-se admitir alguma perda pela purga. Contudo, e atendendo à volatilidade do composto em causa, as perdas são praticamente nulas.

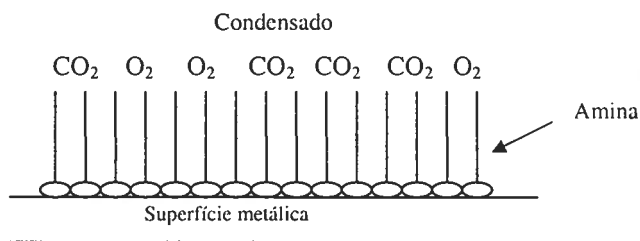
O controlo do doseamento deve ser feito em função do pH dos condensados, que se deverá manter no intervalo 8,5-9,2. Obviamente que a medição do pH deve ser feita em vários pontos do circuito, e os resultados deste controlo devem ser usados para corrigir, se necessário, a composição e proporção da mistura de amins.

### **9.3 Formação de películas passivantes**

As amins filmantes são compostos orgânicos representadas pela fórmula geral  $R - NH_2$ , em que  $R$  representa uma cadeia alifática constituída por um número ( $R$ ) de átomos de carbono compreendido entre 10 e 22. O efeito inibidor destas amins aumenta com o número de átomos de carbono na molécula; esse aumento não é significativo a partir de 16 átomos de carbono.

A cadeia da octadecilamina, uma das amins filmantes, com  $R = 18$ , tem, como todas as amins deste tipo, características

diferentes nas suas extremidades: uma delas é hidrófila e liga-se facilmente a superfícies metálicas; a outra é hidrófoba e, por isso, repele a água. A formação de uma película monomolecular de octadecilamina numa superfície metálica, como se pode ver na figura 9.1, impede o contacto directo do condensado com o metal e provoca a condensação por gotas. Este tipo de condensação faz aumentar, como se sabe, o coeficiente global de transferência de calor. Se a superfície metálica não é molhada, desaparecem as condições para ocorrência de fenómenos de corrosão.



**Figura 9.1** - Esquema representativo do processo de adsorção de aminas filmantes numa superfície metálica

O consumo de uma amina filmante só depende da área a proteger. Por isso, os custos de tratamento são comparativamente mais baixos (do que os da neutralização) quando as concentrações de CO<sub>2</sub> no condensado são importantes.

A utilização de aminas filmantes deverá ter em conta que a película passiva é instável para valores de pH fora do intervalo 6,5-9,5. As suas propriedades tensoactivas poderão facilitar o

transporte de sujidade para a caldeira. Elas próprias, como substâncias gordas, poderão precipitar e sujar quando usadas de forma inadequada.

As aminas “filmantes” devem ser injectadas, por meio de um bom misturador, directamente no vapor, no colector de vapor. Existindo turbina, a adição deve ser feita à saída desta.

## **9.4 Uso de redutores de oxigénio**

Pode-se conseguir uma melhor protecção da linha de condensados reduzindo todo o oxigénio eventualmente presente no sistema. Para o efeito, aconselha-se o uso de desoxigenantes voláteis indicados no Capítulo 7. Esses produtos devem ser adicionados directamente ao vapor e, em concreto, no colector à saída da caldeira.

## **9.5 Tratamento suplementar do condensado**

Para remover partículas em suspensão, que são, geralmente, produtos de corrosão, os condensados podem ser filtrados através de filtros de cartuchos de 1-5  $\mu\text{m}$  ou filtros de pré-camada. Os filtros de pré-camada, que podem remover partículas com tamanhos até 0,5  $\mu\text{m}$ , são constituídos por uma tela em aço inoxidável que funciona como suporte do meio filtrante, podendo este ser carvão,

resina sintética ou produtos celulósicos especiais. Os condensados podem também ser submetidos a um processo de desmineralização por permuta iónica em leito misto.

Obviamente que estes processos só se justificam quando o tratamento da água da caldeira exigir água de alimentação ultra pura.

# 10

## CONTROLO QUÍMICO

### 10.1 Considerações prévias

Embora as razões económicas sejam mais do que suficientes para justificar a necessidade de uma boa condução da caldeira, a necessidade de se operar em segurança obriga a um controlo muito apertado e sério.

Quando falamos em controlo não nos referimos apenas ao equipamento de regulação instalado na caldeira (manómetros, termómetros, controladores de temperatura e de pressão, etc.), para o efeito. Referimo-nos também à necessidade de inspecções periódicas e à caracterização físico-química em diferentes pontos dos circuitos de água e vapor.

Em termos de inspecções, elas devem ser executadas por um técnico experimentado, de preferência com formação em metalurgia;

da acção deve ser feito registo de observações onde, entre outras, constem as seguintes informações: 1) estado de limpeza das superfícies de transferência de calor; 2) espessura das paredes dos tubos; 3) presença de picaduras. Os ensaios hidráulicos e de instrumentação, que são obrigatórios por lei, devem também ser encarados como um processo normal de controlo.

No que se refere ao tratamento de águas, o controlo analítico é importante. É a partir dele que se pode garantir que a caldeira funcione em boas condições de eficiência e de segurança.

Uma caldeira em operação é um sistema dinâmico. As condições operatórias, desde que fora de qualquer controlo, podem variar em curtos períodos de tempo. Como consequência deste facto duas coisas são evidentes: o controlo deve ser feito com razoável frequência e os resultados desse controlo devem ser conhecidos rapidamente. Por isso damos preferência à caracterização imediata, quer a realizada em linha quer a efectuada por pessoal directamente ligado à central.

Em muitos casos a responsabilidade do controlo é entregue a empresas fornecedoras de produtos para tratamento da água da caldeira. Noutros ainda, é entregue a empresas de consultoria. Evidentemente que, nestes casos, essa tarefa é cumprida com a periodicidade possível e não a desejável, o que é o mesmo que dizer que o controlo é mal realizado.

O controlo químico pode ser feito em linha, por análises efectuadas no local ou em laboratório central. Esta última hipótese, por ser uma solução com resposta lenta, só é desejável por servir de controlo a outro tipo de acompanhamento.

O controlo em linha é necessário quando as restrições são muito severas, como acontece em caldeiras de pressão muito elevada, quando alimentam turbinas de elevada potência, e em caldeiras de recuperação da indústria de celulose. Pequenas variações na qualidade da água de alimentação, da água da caldeira ou do vapor podem ter importantes consequências e, por isso, é necessário um apertado controlo.

Para caldeiras de baixa/média pressão o controlo pode ser feito pelo próprio fogueiro, porque existem no mercado conjuntos de análise expedita, relativamente baratos e com precisão e exactidão aceitáveis. Nestas circunstâncias, os resultados podem servir de imediato para corrigir as condições de operação. Recomenda-se o número de turnos como frequência de amostragem e análise. Se tal não for possível, a frequência mínima de amostragem é de uma por dia.

Não tem qualquer interesse exagerar no número de parâmetros a controlar. É nossa filosofia que apenas devem ser determinados como rotina os parâmetros que de alguma forma possam ser alterados no processo operativo.



No quadro 10.1 apresentam-se os parâmetros químicos que podem ser controlados em caldeiras.

**Quadro 10.1** – Parâmetros a controlar nos circuitos de água e vapor de uma central térmica

Parâmetro	Método analítico	Limite de detecção	Instalação em linha
pH	Electrométrico	-	Sim
	Colorimétrico	-	Não
Condutividade eléctrica	Electrométrico	0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}^1$	Sim
Alcalinidade P e M	Volumetria	2,0 mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$	Sem interesse
Dureza	Volumetria	1,0 mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$	Sem interesse
	Colorimétrico	0,1 mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$	Sim
Sílica	Colorimétrico (azul de molibdénio, redução com $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )	1,0 mg $\text{SiO}_2/\text{L}$	Sim
	Colorimétrico (azul de molibdénio, redução com amina)	0,02 $\text{SiO}_2/\text{L}$	Sim
Sódio	Electrométrico	0,1 $\mu\text{g}/\text{L}^1$	Sim
Cloreto	Volumetria	1,0 mg $\text{Cl}/\text{L}$	Não
	Colorimetria com tiocianato férrico	0,05 mg $\text{Cl}/\text{L}$	Sem interesse

<sup>1</sup> limite de detecção apenas conseguido quando a determinação é feita em linha

**Quadro 10.1** – Parâmetros a controlar nos circuitos de água e vapor de uma central térmica (cont.)

Parâmetro	Método analítico	Limite de detecção	Instalação em linha
Oxigénio dissolvido	Volumetria amperométrica (método de Winkler modificado)	0,005 mg $O_2/L$	Não
	Colorimétrico (indigo carmin)	0,002 mg $O_2/L$	Não
	Electrométrico	0,002 mg $O_2/L$ <sup>1</sup>	Sim
Ferro	Colorimétrico com tiocianato	0,1 mg $Fe/L$	Sem interesse
	Colorimétrico com 2,4,6-tripiridil-5-triazine	0,01 mg $Fe/L$	Sem interesse
	Colorimétrico com 1,10-fenantrolina	0,01 mg $Fe/L$	Sem interesse
	EAA <sup>2</sup>	0,002 mg $Fe/L$	Sem interesse
Cobre	Colorimétrico com dietilditiocarbamato	0,01 mg $Cu/L$	Sem interesse
	EAA <sup>2</sup>	0,001 mg $Cu/L$	Sem interesse
Sulfito	Iodométrico	1,0 mg $SO_3/L$	Sem interesse
Fosfato	Colorimétrico com vanadomolibdato de amónio	1 mg mg $PO_4/L$	Sim
Hidrazina	Colorimetria com p-dimetilamino-benzaldeído	0,01 mg $N_2H_4/L$	Sim
Sulfato	Turbidimétrico	2 mg $SO_4/L$	Sem interesse

<sup>1</sup> limite de detecção apenas conseguido quando a determinação é feita em linha

<sup>2</sup> espectrofotometria de absorção atómica, com câmara de grafite

## 10.2 Amostragem em Centrais Térmicas

Em centrais térmicas o controlo químico de programas de tratamento exige sofisticada monitorização de todo o ciclo água-vapor. A forma como se faz a amostragem (temperatura das amostras, pressão e caudal) reflecte-se nos resultados, pelo que é de primordial importância efectuarla com procedimentos correctos. Os pontos de amostragem devem reflectir a verdadeira composição da água ou do vapor.

A amostragem em sistemas de produção de vapor (água de alimentação, água da caldeira, vapor e condensados) deve ser feita de forma cuidada e com elevada perícia pois uma ligeira contaminação ou uma vaporização parcial da amostra alterará decisivamente os resultados analíticos que se venham a obter.

Em muitos casos os parâmetros a medir estão na gama dos  $\mu\text{g/L}$ , pelo que a integridade da amostra é muito importante. Como acontece, por exemplo, com a água desmineralizada ou com o condensado, alguns parâmetros têm que ser medidos em linha com a amostra circulando permanentemente no elemento de medida. É o caso das determinações da condutividade e do pH.

Os analisadores instalados em linha devem receber a amostra continuamente, com o caudal correcto e a temperatura e pressão adequadas. Como a pressão e a temperatura das amostras deste sistema são, naturalmente, superiores aos correspondentes valores

ambiente, a recolha das amostras sem arrefecimento provocaria a sua evaporação parcial. Por essa razão, a amostragem neste campo implica sempre o arrefecimento prévio para temperaturas inferiores a 25°C.

A amostra deve ser retirada através de um arrefecedor a um caudal mínimo de 0,3 L/min, a uma velocidade não inferior a 1,4 m/s, e através de linhas isentas de depósitos, em particular de óxidos metálicos (deixar correr água durante, pelo menos, 30 minutos). A serpentina do arrefecedor deve ser em aço inoxidável (o aço inoxidável tipo 316 é uma boa escolha) e não em cobre que, por exemplo, catalisa a reacção de redução de oxigénio (introduzindo erro na sua determinação), e pode ser atacado na presença de oxigénio e de amoníaco.

Os arrefecedores de amostra devem ter uma área de transferência de calor mínima de 0,3 m<sup>2</sup>. É razoável ter dois arrefecedores em série e uma válvula redutora de pressão entre eles. As linhas de amostragem, que devem ser o mais curtas possível, podem incluir filtros de cartucho de 10 µm para evitar sujamento do equipamento de análise instalado em linha.

A amostragem de vapor é sempre mais complicada já que se torna necessário proceder à sua condensação. O equipamento de amostragem de vapor, as regras de instalação e de amostragem são perfeitamente definidas na norma ASTM Method D 1066 – S<sub>4</sub> T.

No quadro 10.2 apresentam-se as condições de amostragem sugeridas por Schumaker, 1991.

**Quadro 10.2** - Condições de amostragem de água e vapor (adaptado de Schumaker, 1991)

Ponto de amostragem	Pressão MPa	Temperatura °C	Caudal de amostragem L/min
Vapor saturado	3,4 - 18,4	243 - 360	0,8 - 2,5
Vapor sobreaquecido	3,4 - 17,0	288 - 566	0,8 - 2,3
Água da caldeira	3,4 - 19,0	243 - 360	0,8 - 2,5
Entrada do economizador	3,4 - 20,4	76 - 249	0,8 - 2,1

### 10.3 Controlo analítico da água de compensação

O controlo da água de compensação deve reflectir o tratamento a que ela é submetida. Como se referiu atrás, e dependendo do sistema, a água de compensação ou é amaciada ou é desmineralizada.

No primeiro caso o parâmetro de controlo é a dureza. Claro que, e apenas por razões de registo e para efeitos estatísticos, se podem determinar outros parâmetros como o pH, a condutividade, a alcalinidade, cloretos, sulfatos, sílica, etc., mas o interesse destas determinações é reduzido.

Para controlo da qualidade da água desmineralizada deve-se optar pelo controlo em linha do pH e da condutividade, já que para águas excepcionalmente puras a medição daqueles parâmetros em bancada é incorrecta. O controlo da concentração de sílica também pode ser feito em linha, embora o equipamento para este fim seja muito caro.

## **10.4 Controlo analítico da água de alimentação**

A água de alimentação resulta da mistura dos condensados com a água de compensação. Em termos de tratamento, a água de alimentação apenas é submetida à eliminação do oxigénio e correcção do pH. Por outro lado, o controlo deve garantir a possibilidade de detectar qualquer contaminação da água de alimentação, por exemplo, com produtos de corrosão. Para controlo da quantidade de água a purgar é importante determinar a concentração de uma espécie que não venha a sofrer outra variação da sua concentração, na água da caldeira, que não seja a resultante do efeito de concentração da água por evaporação. A concentração do ião cloreto é, para sistemas com água de compensação amaciada, o parâmetro mais usado. Quando se utiliza água desmineralizada, pode-se usar a concentração de sílica.

O controlo da redução de oxigénio pode ser feito por determinação da concentração do redutor e/ou de oxigénio. O ponto

de amostragem para este fim pode ser um dos seguintes: tanque de água de alimentação, compressão da bomba de água de alimentação, antes e depois do economizador, caldeira e linha de condensados. O ponto mais indicado para a amostragem dos produtos voláteis será na linha da água de alimentação, antes do economizador. É prática comum, mas incorrecta, controlar a concentração de hidrazina na água da caldeira.

É aconselhável que a concentração do redutor seja determinada uma vez por turno.

A técnica de amostragem é crítica já que, na maior parte das vezes a concentração de oxigénio é da ordem dos poucos  $\mu\text{g/L}$  e uma pequena bolha de ar “contaminante” afectaria significativamente o resultado.

Pode-se instalar um medidor de oxigénio em linha para monitorização em contínuo. A análise química será sempre necessária para um controlo eficaz. O método do indigo carmin é o mais preciso. Para ter confiança no resultado, aconselha-se fazer várias réplicas. Cuidados com o material devem ser considerados, recomendando-se que a sua lavagem seja feita com soluções ácidas.

Na água de alimentação deve-se controlar ainda: pH, condutividade e concentração de sílica. Para os sistemas de baixa pressão, com água amaciada, é indicado determinar periodicamente a dureza total e a alcalinidade M com o objectivo de efectuar as necessárias correcções ao tratamento químico da água da caldeira.

Para caldeiras de média e alta pressão a verificação da presença de produtos de corrosão é essencial, pelo que se deverão medir as concentrações dos iões ferro e cobre.

No quadro 10.3 apresenta-se uma proposta de especificações para controlo da qualidade da água de alimentação.

**Quadro 10.3** - Proposta de normas de qualidade para água de alimentação a caldeiras

Parâmetro	Pressão, MPa					
	< 2	2 a 3	3 a 5	5 a 7,5	7,5 a 10	> 10
pH. Sorënsen, a 25°C	7 a 9	7 a 9	8 a 9,5	8,5 a 9,5	8,5 a 9,5	8,5 a 9,5
Oxigénio, mg $O_2$ /L	<0,1	<0,1	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Ferro, mg $Fe$ /L	<0,1	<0,05	<0,03	<0,02	<0,01	<0,01
Cobre, mg $Cu$ /L	<0,05	<0,03	<0,02	<0,02	<0,01	<0,005
Dureza, mg $CaCO_3$ /L	<0,3	<0,2	<0,1	<0,05	<0,01	<0,005
Condutividade, $\mu S/cm$	<300	<100	<50	<20	<5	<2

## 10.5 Controlo químico da água da caldeira

O controlo da qualidade da água da caldeira deverá garantir que estejam minimizadas as condições para que ocorram processos corrosivos, de sujamento e arrastamentos. Além disso, servirá ainda para controlar o doseamento de reagentes necessários para o seu tratamento.



O tratamento definido para uma caldeira também pode condicionar as características químicas da sua água. Por exemplo, um tratamento em que se pretenda a precipitação do cálcio sob a forma de hidroxiapatite só terá sucesso se existir o ião hidróxido em quantidade suficiente; logo, a concentração deste ião é importante e deve, portanto, ser controlada.

Em todos os casos, o controlo do pH e da condutividade é importante. Nos quadros 10.4 e 10.5 apresentam-se as especificações para controlo da água da caldeira em função do tipo de água de alimentação à caldeira.

Chamamos, no entanto, a atenção para o facto de que outras limitações, já anteriormente referidas, têm que ser tidas em conta.

**Quadro 10.4 - Limites de controlo para caldeiras com ebulidor e usando água amaciada**

Parâmetro	Pressão, MPa					
	1	2	4	6	8	10
Sólidos dissolvidos totais, mg/L, máx	4000	3500	3000	2000	500	300
Fosfato, mg $PO_4/L$	30-60	30-60	20-40	15-20	10-15	5-10
Hidróxido, mg $CaCO_3/L$	300-400	250-300	150-200	120-150	100-120	80-100
Sulfito, mg $SO_3/L$	30-60	30-40	20-30	15-20	NR	NR
Sílica, mg $SiO_2/L$ , máx	100	50	30	10	5	3
Ferro total, mg $Fe/L$ , máx	10	5	3	2	2	1
Matéria orgânica, mg $O_2/L$	70-100	70-100	70-100	50-70	50-70	50-70

NR - Não recomendado

**Quadro 10.5** - Limites de controlo para caldeiras com ebulidor e usando água desmineralizada

Parâmetro	Pressão, MPa				
	Até 6	8	10	12	16
Sólidos dissolvidos totais, mg/L, máx	500	300	200	100	50
pH, Sorënsen a 25°C	9,8-10,2	9,8-10,2	9,4-9,7	9,4-9,7	9,4-9,7
Fosfato, mg $PO_4/L$	15-25	15-25	5-10	5-10	5-10
Sílica, mg $SiO_2/L$ , máx	10	5	2	1	0,25
Ferro total, mg $Fe/L$ , máx	2	2	1	0,5	0,2
Hidrazina, $\mu g N_2H_4/L$	40-60	40-60	40-60	40-60	40-60

## 10.6 Controlo da qualidade do vapor

O controlo da qualidade do vapor, após condensação, pode ser feito pelo método gravimétrico: evaporação de uma dada quantidade de amostra até à secura e pesagem do resíduo seco obtido. Compreende-se facilmente que este processo é moroso e, para que se tenha alguma precisão na determinação, torna-se necessário usar uma grande quantidade de amostra. Por isso, este método não é usado.

Quando a contaminação do vapor é significativa podem fazer-se, por rotina, determinações de alcalinidade, de cloretos, etc.. Mas esta não é uma situação habitual e, assim, usam-se normalmente outros meios para o fim em vista.

Um dos parâmetros de controlo da qualidade do vapor (e condensados) é a condutividade. Contudo, a presença de anidrido carbónico, de amoníaco e de aminas filmantes afecta o resultado. Para o evitar, usam-se diversos métodos; o mais rigoroso é o de Larson-Lane, que consiste em passar a amostra de condensado do vapor numa coluna de resina catiónica forte na forma hidrogénio (para eliminar o amónio e as aminas), e proceder seguidamente à sua ebulição, para eliminar o anidrido carbónico.

Para controlo da qualidade do vapor, a determinação da concentração de sódio é muito interessante. Esta determinação pode ser feita por absorção atómica, por meio de fotómetro de chama, ou ainda com um eléctrodo selectivo de sódio instalado em linha. Neste caso, o sistema de amostragem em contínuo permite a injeção regulada de uma quantidade de dimetilamina para subir o pH e ajustar a força iónica. Um reservatório recebe a amostra condicionada que é, a partir daqui, admitida ao eléctrodo selectivo de sódio. O sinal deste eléctrodo é comparado com o do eléctrodo de referência e traduzido em concentração de sódio. Este método permite medir valores da ordem de 0,1 µg/L.

## **10.7 Controlo da qualidade do condensado**

O controlo da qualidade do condensado depende do tratamento realizado. Se ele é feito à base de aminas neutralizantes, o

controlo da condutividade, do ferro e dos produtos de corrosão é suficiente. Se se usam aminas filmantes, àqueles parâmetros deve-se acrescentar o controlo da dosificação da amina.

Quando se prevê a possibilidade de o condensado ser contaminado com uma corrente processual, pode-se introduzir um sistema de medida e controlo dos condensados recuperados. Por ser barato e fiável, a introdução em linha de um eléctrodo de condutividade, cujo sinal actua sobre uma válvula de três vias, é um processo que tem sido amplamente adoptado.

No quadro 10.6 apresentam-se os limites para a qualidade de condensados, de acordo com ASME - Concensus on Operating Practices for Control of Feedwater and Boiler Water Quality in Modern Industrial Boilers, 1979.

**Quadro 10.6** – Especificações para controlo da qualidade do condensado recuperado

Pressão da caldeira MPa	O <sub>2</sub> µg/L	Fe total mg/L	Cu total mg/L	Dureza total mg CaCO <sub>3</sub> /L	Óleos mg/L
0 - 2	40	0,100	0,050	0,30	1,0
2 - 3	40	0,05	0,025	0,30	1,0
3 - 4	7	0,03	0,020	0,20	0,5
4 - 5	7	0,025	0,020	0,20	0,5
5 - 6	7	0,020	0,015	0,10	0,5
6 - 7	7	0,020	0,015	0,05	0,2
7 - 10	7	0,010	0,010	-	0,2
10 - 14	7	0,010	0,010	-	0,2



## BIBLIOGRAFIA

- BARKER, P. A. 1975. Water Treatment for Steam Generating Systems. *Industrial Water Engineering*. Março/Abril
- BELAN, F. I. 1981. *Water Treatment*. Mir Publishers. Moscow
- FLORÊNCIO, C. E. B., ESMERALDO, D. D., CRUZ, M. M. L. 1976. *Manual de Corrosão e Tratamentos de Águas de Caldeiras*. Instituto Nacional de Investigação Industrial. Lisboa
- GERMAIN, L. COLAS, L. ROUQUET, J. 1972. *Tratamento de Águas*. Editora Polígono. SA. S. Paulo
- JONAS, O. 1989. Developing Steam - Purity Limits for Industrial Turbines. *Power*. Maio
- KEMMER, F. N., ed. 1988. *The Nalco Water Handbook*. 2ª edição. Mc Graw Hill Book Company. New York
- MURPHY, V. P. 1981. Overview of Water Treatment Technology

- and Care of Chemical Recovery Boilers. *Paper Trade Journal*. Abril
- NORDELL, E. 1961. *Water Treatment*. Reinhold Publishers Co. New York
- PORT, R. D., HERRO, H. M. 1991. *The Nalco Guide to Boiler Failure and Analysis*. McGraw Hill, Inc. New York
- SKELLY, J. D. 1976. *Water Treatment*, 2ed. Marine Media Management. London
- SMITH, T. J. 1979. *Analysis of Boiler Corrosion: Why it Forms, How to Prevent it*. Pulp and Paper. Dezembro
- SOMERSCALES, E. F. C. 1990. Fouling of Heat Transfer Surfaces: a Historical Review. *Heat Transfer Engineering*. vol. 11. n.º 1
- SCHUMAKER, P. D. 1991. Cycle-Chemistry Analysis, Control Hingle on Sample Conditioning. *Power*. Dezembro
- WEBER, JR., W. J. 1972. *Physicochemical Process for Water Quality Control*. Weley Co. New York

# APÊNDICE A

## LIMPEZA QUÍMICA DE CALDEIRAS

### A.1 Considerações prévias

Como já se referiu anteriormente, é uma necessidade imperiosa manter as superfícies de transferência de calor limpas. Infelizmente, e apesar de todas as precauções, numa caldeira vai-se acumulando sujidade ao longo do tempo, pelo que periodicamente temos que recorrer à limpeza das superfícies em contacto com a água. Esta necessidade manifesta-se com maior evidência no caso de caldeiras novas, quer porque o material foi revestido com produtos de protecção, quer porque durante o transporte e montagem a caldeira se suja profundamente. Tratando-se de uma caldeira nova, o objectivo principal da limpeza química é eliminar resíduos estranhos: óleos e graxas, resíduos de soldadura, películas de revestimento e outros produtos resultantes da fabricação. Esta limpeza deve efectuar-se sempre antes do arranque da caldeira (nova) e pode ter carácter obrigatório em caldeiras com timbres superiores a 4 MPa ou em caldeiras de recuperação da indústria de pasta celulósica pelo



processo ao sulfato. Em caldeiras já em funcionamento, por vezes torna-se necessária e urgente uma limpeza, devido a uma contaminação acidental.

Quando se deve lavar uma caldeira? Não existe uma regra concreta que dê uma resposta clara a esta questão nem tão pouco indique a frequência com que deve ser feita a limpeza. A definição da periodicidade de lavagens deve ser baseada nos seguintes factores:

- história da caldeira e resultados das inspecções regulares, incluindo o registo de tubos rotos por corrosão e a distribuição de depósitos, nomeadamente de óxidos metálicos;
- resultados de ensaios não destrutivos ou inspecção directa dos próprios tubos;
- presença de elevadas concentrações de ferro, cobre e níquel em depósitos retirados da caldeira;

Alguns fabricantes impõem uma certa periodicidade para a limpeza química da caldeira.

Caldeiras em operação normal podem ter períodos de funcionamento entre limpezas devidamente programados. Se tal planeamento não existir, a decisão de efectuar uma limpeza da caldeira depende do grau de sujamento, definido de acordo com os critérios que se apresentam no quadro A.1.

**Quadro A.1** - Critério para classificação do grau de sujamento de uma caldeira

Condições de operação da caldeira	Classificação		
	Limpa	Moderadamente suja	Muito suja
12 - 18 MPa (com barriletes)	0 a 0,15 kg/m <sup>2</sup>	0,15 a 0,40 kg/m <sup>2</sup>	> 0,40 kg/m <sup>2</sup>
Uma só passagem (sub-crítica)	0 a 0,15 kg/m <sup>2</sup>	0,15 a 0,40 kg/m <sup>2</sup>	> 0,40 kg/m <sup>2</sup>
Uma só passagem (supercrítica)	0 a 0,15 kg/m <sup>2</sup>	0,15 a 0,25 kg/m <sup>2</sup>	> 0,25 kg/m <sup>2</sup>

A limpeza química de caldeiras consiste na circulação de soluções apropriadas para dissolução de produtos estranhos depositados nas superfícies metálicas. A lavagem química não se resume à caldeira propriamente dita. Ela aplica-se também aos sistemas auxiliares, nomeadamente ao sistema de água de alimentação, linha de condensados, condensadores e outros permutadores de calor, etc.. A limpeza destas linhas é importante porque a sujidade aí presente pode ser arrastada para a caldeira.

O desenvolvimento do processo de lavagem de uma caldeira obriga à sequência de algumas etapas, concretamente:

1. caracterização qualitativa e quantitativa dos depósitos existentes;
2. definição do processo de lavagem, que inclui a

composição das soluções a empregar e do método de circulação;

3. verificação da compatibilidade das soluções de limpeza com a metalurgia do sistema;
4. determinação das regras para deposição das soluções gastas.

## **A.2 Lavagem química de uma caldeira nova**

A lavagem de uma caldeira nova executa-se, geralmente, em 4 fases sucessivas: 1. passagem de água a alta velocidade para arrastamento de partículas sólidas; 2. fervura alcalina; 3. lavagem ácida; 4. neutralização.

Nas duas primeiras fases usam-se habitualmente misturas de hidróxido, carbonato ou fosfato de sódio com uma pequena quantidade de um detergente. Para que este processo seja eficaz na dissolução de material silicioso é necessário acender a caldeira para garantir a circulação da solução de lavagem e promover a dissolução da sílica. Note-se que a circulação da solução por bombagem, em caldeiras de circulação natural, não permite que ela chegue a todos os pontos dada a complexidade da tubagem. Esta dificuldade é semelhante ao que acontece quando se pretende limpar o sobreaquecedor.

A lavagem ácida é feita, na maioria dos casos, com ácido

clorídrico diluído a 5%, misturado com um inibidor de corrosão adequado e, eventualmente, com um complexante (ácido etilenodiaminotetracético). Na prática, verifica-se que esta solução tem capacidade para dissolver as escórias de corte e de soldadura em períodos curtos (30 minutos ou mesmo menos) desde que se garanta uma boa circulação. Na prática, e porque a circulação não pode ser promovida por aquecimento porque se aumentaria a velocidade de corrosão do aço, usam-se períodos de contacto de 6 horas. Não se recomenda usar concentrações de ácido superiores a 5%. Quando necessário, prefere-se o uso de dois períodos de 6 horas de lavagem com a solução àquela concentração.

Na maioria dos casos, as caldeiras são construídas em aço carbono (St.35.8). Contudo, o uso de outras ligas, especialmente os materiais austeníticos, obriga a outras escolhas para a lavagem ácida, como o ácido cítrico misturado com amónia e um inibidor de corrosão, ou o ácido fluorídrico a 1% aditivado com um inibidor de corrosão. Tem a vantagem de se tornar mais fácil o tratamento das soluções gastas antes da sua deposição.

A neutralização da caldeira após a lavagem ácida pode ser feita com uma solução amoniacal. Esta solução pode ser acrescentada com água oxigenada para garantir a formação de película passiva. Para caldeiras de baixa pressão o uso de hidróxido de sódio é muito comum.

### **A.3 Lavagem química de caldeiras em operação**

O processo de limpeza química de uma caldeira baseia-se na avaliação do depósito existente e na respectiva proporção de cobre; pode ser classificada em *preventiva*, de *recuperação do rendimento* ou de *emergência*.

Os procedimentos para a eliminação de depósitos dependem da sua natureza. Para caldeiras de alta pressão e cuja compensação é feita com água desmineralizada, os depósitos encontrados compõem-se principalmente dos seguintes materiais:

- *óxido férrico*, que pode ser eliminado com ácidos orgânicos (cítrico) ou inorgânicos (clorídrico e fluorídrico);
- *óxido duplo de ferro (II) e ferro (III)* (magnetite), que se elimina com ácido clorídrico misturado com um fluoreto, ou com ácido fluorídrico;
- *cobre e seus derivados*, que podem ser removidos com complexantes em solução ácida, contendo inibidor de corrosão. Geralmente é feita uma prévia oxidação do cobre para facilitar a complexação.

Nas caldeiras de baixa pressão, em que a água de compensação tem especificações muito menos restritivas, o carbonato de cálcio é a substância predominante nos depósitos.

A lavagem química é efectuada de acordo com as seguintes

fases:

1. Tratamento para remoção de cobre;
2. Lavagem ácida e enxaguamento;
3. Complexação e neutralização;
4. Passivação temporária;
5. Passivação final.

Suspeitando-se que a caldeira esteja suja com óleos e gorduras pode-se efectuar, como primeira etapa, uma fervura alcalina. Entretanto, se na primeira lavagem ácida não se elimina toda a magnetite, deve proceder-se a uma oxidação, por exemplo com água oxigenada, em meio alcalino seguida de uma nova lavagem ácida.

Durante o processo de lavagem deve realizar-se o seguinte controlo:

- determinação das concentrações dos reagentes;
- determinação das concentrações de ferro e de cobre em solução;
- medição da temperatura;
- controlo da velocidade de circulação das soluções.

### **A.3.1 Remoção de cobre**

A pré-descuprificação pode ser realizada com uma solução que inclui ácido cítrico, amoníaco e persulfato de amónio. Em primeiro lugar faz-se circular, durante meia hora, uma solução de amónia com pH entre 3,5 e 4. De seguida vai-se acrescentando, em porções, o persulfato e amoníaco para manter o pH entre 9,2 e 9,6. A quantidade de oxidante a usar deve corresponder a duas vezes o necessário estequiometricamente para oxidar o cobre. Logo que a concentração de cobre se estabilize na solução de lavagem, a caldeira é esvaziada e procede-se ao enxaguamento por duas vezes com água desmineralizada a 50°C.

### **A.3.2 Lavagem ácida**

O procedimento de lavagem e o ácido a usar são escolhidos tendo em atenção a composição dos depósitos presentes na caldeira.

Enche-se a caldeira com água quente (temperatura superior a 50°C) e procede-se à dosificação de uma parte do ácido clorídrico para baixar o pH e evitar a precipitação do inibidor de corrosão, do qual se doseia metade da quantidade. Em seguida adiciona-se a totalidade do bifluoreto de amónio durante o período de uma hora.

Recircula-se esta solução durante uma hora, ao fim da qual se esvazia parte, para dar lugar ao resto do ácido clorídrico e inibidor de corrosão.

A solução para a lavagem ácida pode ser constituída por:

- ácido clorídrico:  $5 \pm 0,5\%$ ;
- inibidor (piridina):  $0,2\%$ ;
- bifluoreto de amónio:  $0,25\%$ .

Durante a recirculação da solução deve dar-se muita atenção à possibilidade de precipitação do inibidor de corrosão. A operação será interrompida logo que se estabilizem as concentrações de ferro na solução. A injeção controlada de azoto ajudará a recirculação da solução e facilitará a remoção de depósitos.

Terminada a lavagem ácida, esvazia-se a caldeira e procede-se a diversos enxaguamentos com água desmineralizada até que a acidez da água seja praticamente nula, que o seu pH seja superior a 5 e a condutividade inferior a  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Durante estas operações deve injectar-se azoto para evitar a entrada de ar na caldeira.

O procedimento com ácido fluorídrico é semelhante, embora a concentração de ácido seja da ordem de  $1\%$  e a do inibidor de corrosão entre  $0,1$  e  $0,2\%$ .

### **A.3.3 Complexação, descuprificação final e neutralização**

Na lavagem química de uma caldeira uma das últimas operações pode consistir na complexação, descuprificação final e



neutralização, com as etapas que adiante se indicam e com os seguintes reagentes: ácido cítrico, inibidor de corrosão, amoníaco, nitrito de sódio, bromato de sódio.

Enche-se a caldeira com água desmineralizada aquecida a 60°C com vapor auxiliar. Adiciona-se o ácido cítrico até atingir 0,1% e o inibidor de corrosão, injectando-se de imediato amoníaco para elevar o pH para valores entre 3,5 e 4,0. Logo que o pH esteja corrigido faz-se circular aquela solução durante 30 minutos. Terminado este período adiciona-se mais amoníaco para subir o pH para o intervalo 7-7,5, seguindo-se a recirculação durante duas horas, para se conseguir a passivação das superfícies. Por último proceder-se-á à oxidação e complexação do cobre mediante adição suplementar de amoníaco até pH 9,4-9,6, adicionando-se depois o bromato em pequenas quantidades de modo a manter a relação bromato:cobre ligeiramente superior à estequiométrica. A recirculação será interrompida quando a concentração de cobre na solução for constante.

Terminada esta operação a caldeira é esvaziada e enxaguada tantas vezes quantas as necessárias para que a água do enxaguamento tenha condutividade inferior a 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e tomando as necessárias precauções para que não entre ar.

### **A.3.4 Passivação final**

Terminadas as operações atrás descritas enche-se a caldeira com água à qual se adicionou uma quantidade de hidrazina equivalente a 100-150 ppm. Segue-se, então, a fase de passivação que pode ser realizada com a seguinte técnica:

1. Acende-se a caldeira e faz-se subir lentamente (4 horas) a pressão até aos 5 bar. Manter estas condições durante uma hora. De meia em meia hora purgam-se, no fundo, todas as paredes com descargas rápidas de 30 s cada uma. Manter aberta a purga contínua, se houver, para garantir uma compensação continuada de água. Injectar no ebulidor, se necessário, hidrazina.
2. Subir gradualmente a pressão a 10 bar, permanecendo nesta situação durante 1 hora. Fazem-se purgas como na fase anterior e adiciona-se hidrazina para garantir, neste caso, concentrações entre 70 e 90 ppm.
3. Repetir as operações anteriores, subindo a pressão de 5 em 5 bar até se atingir a pressão de serviço.

## A.4 Considerações finais

- Os depósitos de sílica não respondem bem à lavagem com ácidos clorídrico ou cítrico. Para a sua remoção, torna-se necessário a adição de ácido fluorídrico. Por vezes, e quando o conteúdo em sílica é inferior a 10%, uma pré-lavagem com hidróxido de sódio é favorável à sua remoção.
- Os depósitos de sulfato de cálcio são insolúveis em ácido, pelo que a sua remoção apenas por lavagem ácida é impossível, a não ser que o depósito seja uma mistura daquela substância com outras solúveis em ácido. Para a remoção do sulfato de cálcio, torna-se necessário convertê-lo no respectivo hidróxido ou carbonato tratando-o, à ebulição, com uma solução concentrada de hidróxido ou carbonato de sódio.
- É nas caldeiras que usam água de elevada pureza que mais frequentemente se encontram depósitos de cobre. O cobre metálico só se torna solúvel em ácido depois de ter sido oxidado. A solução mais comum consiste em oxidar o cobre e dissolvê-lo numa solução amoniacal. Como oxidante é comum usar-se o bromato de potássio com pequenas quantidades de clorato de sódio. Podem ser conseguidos bons resultados com soluções de ácido cítrico (1 a 3%) e amónia (0,1 kg de  $\text{NH}_3$ /kg de ácido

cítrico) e a temperaturas entre os 65°C e os 90°C. O pH da solução de lavagem deve ser corrigido para 4 e a operação de limpeza deve durar de 4 a 5 horas. Depois deste período, adiciona-se o equivalente a 0,5% de ácido cítrico para estabilizar o ferro dissolvido e adiciona-se amoníaco para fazer subir o pH até 10.

- Neutralização - é um passo importante no processo de limpeza química de caldeiras. O contacto do ácido com a superfície metálica remove a película protectora de óxidos. Por outro lado, algumas bolsas de ácido podem ficar retidas na caldeira, o que promoveria um rápido ataque após arranque. Assim, depois de drenada a solução ácida, deve proceder-se à neutralização o mais rapidamente possível. Entretanto, e para evitar o ataque durante a drenagem do ácido, deve ser introduzido azoto.
  
- Para a operação de neutralização deve encher-se a caldeira com água à qual se adiciona de 1000 a 5000 ppm de hidróxido de sódio. A adição suplementar de 400-600 ppm de ortofosfato de sódio e de nitrito de sódio favorecerá a formação de um filme protector na superfície metálica. Procede-se ao acendimento da caldeira, mantendo-a a pressões de 7 a 15 bar durante 12 horas e efectuando uma purga em cada hora. Passado este período, será arrefecida, esvaziada, seca e inspeccionada.



# APÊNDICE B

## PROTECÇÃO DE CALDEIRAS PARADAS

### **B.1 Considerações prévias**

Em paragens, as caldeiras podem sofrer importantes danos devido a processos corrosivos promovidos por oxigénio. A sua protecção durante esses períodos pode ser conseguida por duas vias: (1) eliminando todo o ar do interior da caldeira e enchendo-a completamente com água (processo húmido) ou (2) mantendo as superfícies metálicas integralmente secas (processo seco). Como todos os órgãos da caldeira deverão ser igualmente protegidos, torna-se necessário, por vezes, proceder a alguns arranjos mecânicos.

No processo seco recomenda-se o uso de uma cobertura<sup>1</sup> com azoto e/ou dessecantes químicos. A cobertura com azoto expulsará todo o ar do interior da caldeira e prevenirá posteriores entradas de

---

<sup>1</sup> Em inglês usa-se o conhecido termo *blanketing*, do verbo *to blanket* que significa

oxigénio, enquanto os produtos para absorção de água prevenirão a formação de películas de água.

A escolha entre o processo seco ou húmido depende do período de paragem da caldeira. O processo húmido é aconselhável para paragens inferiores a 30 dias e o processo seco para períodos mais longos. O método húmido tem a vantagem de permitir um arranque rápido.

A aplicação do processo de protecção é sempre antecedida de um esvaziamento da caldeira e sua inspecção. Se tal não for possível, optar-se-á pela conservação em húmido.

## **B.2 Método húmido**

O método de conservação em húmido de uma caldeira depende da existência de sobreaquecedor e reaquecedor de vapor, que não se pode correr o risco de sujar durante a paragem. Por isso consideraremos os métodos que se seguem.

### **B.2.1 Aplicação a caldeiras sem sobreaquecedor e reaquecedor**

Após drenagem e inspecção, adicionar os seguintes reagentes durante o enchimento da caldeira:

---

*cobrir com cobertura ou manta, abafar.*

Hidrazina .....	1500 mg/L
Dispersante .....	100 mg/L
Aminas neutralizantes .....	1000 mg/L

Em alternativa, e sobretudo para caldeiras pirotubulares ou para caldeiras instaladas na indústria alimentar ou afim, pode-se usar a seguinte receita:

Sulfito de sódio.....	800 mg/L
Ortofosfato de sódio anidro .....	250 mg/L
Hidróxido de sódio .....	2000 mg/L

O enchimento da caldeira é feito com água da melhor qualidade disponível (água desmineralizada, condensado ou água descalcificada). O doseamento de reagentes deverá garantir um valor de pH superior a 10. Se o pH baixar para valor inferior àquele, adicionar aminas neutralizantes.

Após o enchimento até ao nível de serviço, e para mistura dos reagentes, deverá acender-se a caldeira e operá-la a baixa carga, durante 30 minutos. Esta acção garantirá uma adequada circulação da água e a correcta mistura dos reagentes. Após o apagamento e arrefecimento da caldeira introduz-se azoto a 0,2 MPa e acrescenta-se água até encher completamente o barrilete superior.

Durante o período de paragem convém testar periodicamente (de preferência, uma vez por semana) a qualidade da água da caldeira



e verificar o nível de água. Se necessário, acrescentar água e reagentes para manter as condições impostas.

O mesmo processo pode aplicar-se a caldeiras pirotubulares.

### **B.2.2 Aplicação a caldeiras com sobreaquecedor e reaquecedor**

A conservação de caldeiras com sobreaquecedor e reaquecedor é sempre feita com água de elevada qualidade (condensado tratado ou água desmineralizada) e todos os reagentes têm que ser voláteis. A técnica é idêntica à indicada em B.2.1 e as dosagens de reagentes são as seguintes:

Hidrazina ou outro desoxigenante volátil ...	1000 mg/L
Aminas neutralizantes .....	1000 mg/L

Todas as portas de visita e ligações deverão ser bem vedadas para evitar a posterior entrada de ar.

Semanalmente, deve-se medir o pH e a concentração de desoxigenante.

### **B.3 Método de conservação em seco**

É objectivo deste método manter as superfícies metálicas permanentemente secas. Recomenda-se o uso de um de dois

métodos: (1) cobertura com azoto e (2) desumidificação com dessecantes.

### **B.3.1 Cobertura com azoto**

A cobertura com azoto é aplicada para expulsão de todo o ar de uma caldeira. A eficácia do método depende da forma como se consegue selar a caldeira e impedir a entrada de ar. O uso deste método deve ser feito quando se prevê uma paragem curta. A técnica consiste em encher a caldeira com água e posteriormente aumentar a pressão até 0,3 – 0,4 MPa. Injecta-se então azoto de modo a manter permanentemente uma pressão positiva superior a 0,03 MPa. Todas as portas de visita e ligações deverão estar perfeitamente vedadas.

### **B.3.2 Desumidificação com dessecantes**

Para se usar este método, a caldeira deve estar perfeitamente limpa de depósitos. Depois de esvaziada, seca-se, recorrendo eventualmente a ar quente fornecido por termoventiladores. Logo que a caldeira esteja seca colocam-se no seu interior tabuleiros com sílica gel ou com cal viva. Estes devem ser colocados de tal forma que garantam a livre circulação de ar. Deve-se usar uma quantidade de sílica gel ou de cal equivalente a 2,5 kg por cada m<sup>3</sup> de volume da caldeira, ou, se esse volume não for conhecido, 150 kg por cada

ton/h de capacidade de produção da caldeira. Após a colocação dos tabuleiros fechar cuidadosamente todas as aberturas para prevenir a entrada de ar.

A caldeira em conservação seca deve ser inspeccionada de 2 em 2 meses para verificar se há sinais de corrosão e o estado do dessecante, que deverá ser substituído, se necessário. Após a inspeção, voltar a repor as condições de conservação.

## **B.4 Arranque de caldeiras em conservação**

### **B.4.1 Caldeira conservada em húmido**

Libertar o azoto, se usado para pressurizar a caldeira.

Posteriormente, reduzir a concentração dos reagentes por purga e diluição com água de alimentação até aos níveis normais.

No caso de a caldeira possuir sobreaquecedor e reaquadador estes devem ser bem drenados antes do arranque, que deverá ser lento para garantir que eles fiquem completamente secos antes da operação normal.

### **B.4.2 Caldeira conservada em seco**

Se a conservação foi feita a seco e com dessecantes, os tabuleiros com sílica gel ou cal devem ser retirados e procede-se ao arranque normal da caldeira.

# APÊNDICE C

## ELEMENTOS SOBRE A

### COMBUSTÃO

#### C.1 Poder calorífico de um combustível

A combustão é um processo químico em que um elemento ou um composto (combustível) é oxidado, geralmente pelo oxigénio, com libertação de uma quantidade de calor. Chama-se Poder Calorífico (*PC*) de um combustível à quantidade de calor libertada na combustão da unidade de massa de um combustível sólido ou líquido ou da unidade de volume para um combustível gasoso. Expressa-se em  $\text{kJ/kg}$  ou  $\text{kJ/m}^3$ , respectivamente.

O *PC* é apresentado sob duas formas diferentes: um, mais elevado, denominado Poder Calorífico Superior, *PCS*, e outro, com valor inferior, conhecido por Poder Calorífico Inferior, *PCI*. A diferença entre aqueles dois valores corresponde ao calor latente de vaporização da água presente nos gases resultantes da combustão do combustível, na presença de ar seco.

Como o calor latente de vaporização do vapor de água nos gases de combustão é igual a 2400 kJ/kg, a diferença entre o *PCS* e o *PCI* é dada, para qualquer combustível, em base gravimétrica, por:

$$PCS - PCI = 2400 \times (M + 9 \times Hi) \quad (\text{kJ/kg}) \quad (\text{C.1})$$

em que *M* e *Hi* são, respectivamente, as fracções mássicas de água e de hidrogénio no combustível.

O Poder Calorífico Superior pode ser estimado, a partir da composição do combustível, pela fórmula de Dulong,

$$PCS = 33950 \times Ca + 144200 \times (Hi - Ox/8) + 9400 \times Su \quad (\text{kJ/kg}) \quad (\text{C.2})$$

em que *Ca*, *Ox* e *Su* representam, respectivamente, as fracções mássicas de carbono, oxigénio e enxofre no combustível.

A composição de um combustível gasoso é, geralmente, expressa em termos de fracções molares ou volumétricas de todos os componentes. Para misturas de gases ideais as fracções molares e volumétricas são representadas pelos mesmos valores. Para um combustível gasoso, o *PC* é normalmente expresso em unidades de energia por unidade de volume (kJ/m<sup>3</sup>). Este valor é proporcional à pressão absoluta e inversamente proporcional à temperatura absoluta. Quando expresso em termos de energia por unidade de massa, o valor do *PC* é independente da pressão e temperatura.

O  $PC$  de uma mistura de gases é igual à soma dos produtos das frações volumétricas (ou molares) dos componentes pelos respectivos poderes caloríficos volumétricos. Se estes forem conhecidos a uma temperatura e uma pressão de referência,  $T_0$  e  $P_0$ , o  $PCS_v$  da mistura será determinado pela expressão:

$$(PCS_v)_{P_0, T_0} = \sum_i (PCS_{v,i})_{P_0, T_0} \cdot V_i \quad (C.3)$$

em que  $PCS_{v,i}$  é o  $PCS$  volumétrico do componente  $i$  e  $V_i$ , a respectiva fração volumétrica.

Aquele valor pode ser convertido para outra temperatura,  $T$ , e pressão,  $P$ , por meio da seguinte expressão:

$$(PCS_v)_{P, T} = (PCS_v)_{P_0, T_0} \cdot \frac{P \times T_0}{P_0 \times T} \quad (C.4)$$

Para converter o  $PCS$  volumétrico em  $PCS$  gravimétrico multiplica-se o primeiro pelo inverso da massa volúmica do gás à pressão e temperatura consideradas:

$$PCS_m = (PCS_v)_{P, T} \times \frac{RT}{PM} \quad (C.5)$$

em que  $M$  é a massa molar média do combustível e  $R$  a constante dos gases perfeitos.

## C.2 Reacções de combustão

O carbono é o elemento combustível mais importante e é um componente essencial dos hidrocarbonetos. Embora a sua temperatura de ignição (407°C) seja relativamente baixa, a combustão do carbono é mais lenta e mais difícil que a do hidrogénio ou do enxofre. Consequentemente, nos processos de combustão teórica admite-se que a combustão do hidrogénio ou do enxofre se completa sempre antes de o mesmo acontecer com o carbono. Além disso, admite-se que todo o carbono é oxidado a  $CO$  antes de se converter em  $CO_2$ . A combustão do carbono será representada por:



Nesta reacção, 2 kmol de carbono (24,02 kg) combinam-se com 1 kmol de oxigénio (32 kg) para formar 2 kmol de monóxido de carbono (56,02 kg).

Se houver oxigénio suficiente, o  $CO$  será então oxidado a dióxido de carbono com a libertação de uma quantidade adicional de calor:



Assim, 2 kmol de monóxido de carbono (56,02 kg) reagem com 1 kmol de oxigénio (32 kg), produzindo 2 kmol de anidrido

carbónico (88,02 kg). Então, é necessário 1 kmol de oxigénio para queimar completamente 1 kmol de carbono, ou seja, 2,66 kg de oxigénio/kg de carbono.

O hidrogénio tem uma temperatura de ignição (582°C) mais elevada que os outros elementos combustíveis considerados. Contudo, e porque é um gás, a sua combustão é muito rápida. Assim, e se houver oxigénio suficiente, ele é oxidado completamente a  $H_2O$ , de acordo com a seguinte equação:



Dois kmol de hidrogénio (4,032 kg) combinam-se com 1 kmol de oxigénio (32 kg) para produzir 2 kmol de água (36,032 kg). Assim, são necessários 7,94 kg de oxigénio para oxidarem completamente 1 kg de hidrogénio.

O enxofre apresenta a temperatura de ignição mais baixa (243°C). Embora a combustão do enxofre produza calor, o anidrido sulfuroso formado é um dos poluentes mais prejudiciais produzidos nos processos de combustão. A reacção de oxidação é representada pela seguinte equação:



Um kmol de enxofre (32,06 kg) reage com 1 kmol (32 kg) de oxigénio e produz 1 kmol de dióxido de enxofre (64,06 kg). Assim,



para a combustão de 1 kg de enxofre necessita-se de 0,998 kg de oxigénio.

Nos processos de combustão reais o ar é a fonte de oxigénio. O ar é composto, aproximadamente, de 21% de oxigénio, 79% de azoto e uma pequena percentagem de argon, dióxido de carbono e outros gases. Para efeitos de cálculo consideraremos que a composição do ar é a seguinte: 79% de azoto e 21% de oxigénio. Em base gravimétrica aqueles valores são equivalentes a 76,8% e 23,2%, respectivamente. A massa molar do ar ( $M_{AR}$ ) é 28,97 kg/kmol.

A razão, em massa, ar estequiométrico/combustível,  $(m_{AR})_{EST}/F$ , dá-nos a massa de ar mínima para a combustão completa e estequiométrica de 1 kg de combustível. Esta razão pode ser expressa noutras unidades como, por exemplo, mol de ar por mol de combustível ou mol de ar por kg de combustível.

Conhecida a composição elementar do combustível, a massa de oxigénio por unidade de massa de combustível necessária para a combustão estequiométrica é dada pela expressão:

$$m_{O_2} = 2,66 \times Ca + 7,94 \times Hi + 0,998 \times Su - Ox \quad (C.6)$$

em que  $Ca$ ,  $Hi$ ,  $Su$  e  $Ox$  representam, respectivamente, as fracções mássicas de carbono, hidrogénio, enxofre e oxigénio no combustível.

A razão ar estequiométrico/combustível (base: ar seco), será então dada por:

$$\left( \frac{(m_{AR})_{EST}}{F} \right) = \frac{2,66 \times Ca + 7,94 \times Hi + 0,998 \times Su - Ox}{0,232} \quad (C.7.a)$$

ou

$$\left( \frac{(V_{AR})_{EST}}{F} \right) = \frac{RT}{M_{AR}P} \left( \frac{(m_{AR})_{EST}}{F} \right) \quad (C.7.b)$$

em que  $V_{AR}$  é o volume de ar necessário para a combustão de uma quantidade  $F$  de combustível.

Para determinar a razão ar estequiométrico/combustível para combustíveis gasosos é preferível trabalhar com unidades molares. Seja  $Z_i$  o número de mol de um dado elemento  $i$  por mol de combustível, isto é, a soma dos produtos das frações molares dos compostos presentes pelo número de mol desse elemento em cada composto. Então  $Z_C$ ,  $Z_{H_2}$ ,  $Z_S$  e  $Z_{O_2}$  referem-se, respectivamente, ao número de mol de carbono, de hidrogénio, de enxofre e de oxigénio por mol de combustível. Por exemplo, se um combustível gasoso é composto por 50% de metano, 40% de etano, 5% de sulfureto de hidrogénio e 5% de oxigénio, será:

$$Z_C = 0,5 \times 1 + 0,4 \times 2 = 1,3 \text{ mol}$$

$$Z_{H_2} = 0,5 \times 2 + 0,4 \times 3 + 0,05 \times 1 = 2,25 \text{ mol}$$

$$Z_S = 0,05 \times 1 = 0,05 \text{ mol}$$

$$Z_{O_2} = 0,05 \times 1 = 0,05 \text{ mol.}$$

Conhecidos os valores de  $Z_i$ , a razão molar ar estequiométrico/combustível,  $\left(\frac{(n_{AR})_{EST}}{F}\right)$ , pode ser calculada como:

$$\left(\frac{(n_{AR})_{EST}}{F}\right) = \frac{Z_C + 0,5Z_{H_2} + Z_S - Z_{O_2}}{0,21} \quad (C.8.a)$$

Por ter interesse, podemos calcular,

$$\left(\frac{(V_{AR})_{EST}}{F}\right) = \frac{RT}{P} \left(\frac{(n_{AR})_{EST}}{F}\right) \quad (C.8.b)$$

$$\left(\frac{(m_{AR})_{EST}}{F}\right) = M_{AR} \left(\frac{(n_{AR})_{EST}}{F}\right) \quad (C.8.c)$$

### C.3 O processo real de combustão

Para uma boa combustão são essenciais cinco requisitos: uma boa mistura, ar suficiente, temperatura adequada (superior à temperatura de inflamação), tempo suficiente, e massa volúmica suficiente para a propagação da chama. Para promover as primeiras

condições, uma boa combustão exige o uso de excesso de ar. A composição dos gases de combustão dependerá desse excesso e incluirá os produtos da combustão completa,  $CO_2$ ,  $SO_2$  e  $H_2O$ , os da combustão incompleta, como inqueimados e  $CO$ , azoto e seus óxidos,  $NO_x$  ( $NO$  e  $NO_2$ , em particular).

O ar de combustão pode ser expresso de duas formas: o coeficiente de diluição,  $DC$ , e o coeficiente de excesso de ar,  $e$ . O coeficiente de diluição define-se como o quociente entre as razões  $\frac{m_{AR}}{F}$ , real e teórica, sendo esta última relativa à combustão estequiométrica:

$$DC = \frac{\left( \frac{(m_{AR})_{Real}}{F} \right)}{\left( \frac{(m_{AR})_{EST}}{F} \right)} \quad (C.9)$$

O coeficiente de excesso de ar é o quociente entre as razões  $\frac{V_{AR}}{F}$ , real e teórica, e será dado pela seguinte expressão:

$$e = \frac{\left( \frac{(V_{AR})_{Real}}{F} \right)}{\left( \frac{(V_{AR})_{EST}}{F} \right)} \quad (C.10)$$

O valor do coeficiente de excesso de ar depende da maior ou menor facilidade com que o combustível arde. Em princípio, aos combustíveis gasosos estão associados valores mais baixos de  $e$ . Os combustíveis sólidos, em particular os resíduos, necessitam, para uma correcta queima, maiores coeficientes de excesso de ar.

#### **C.4 O triângulo de Ostwald**

Como é usual em quase todos os processos químicos, o controlo da combustão é feito com base na composição do seu produto, isto é, por meio de análise dos gases de combustão. Como é evidente, numa combustão interessa usar o menor coeficiente de excesso de ar e queimar completamente os elementos combustíveis, concretamente o carbono. Por análise, facilmente podemos medir a concentração de monóxido de carbono e inqueimados nos gases de combustão. Mais difícil se torna determinar o coeficiente de excesso de ar.

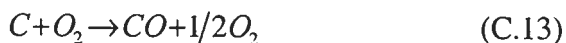
A composição dos gases de combustão pode ser facilmente calculada para situações simples e concretas. No quadro C.1 apresenta-se uma forma simples de determinar as necessidades de ar para a combustão completa e estequiométrica de um combustível em que  $Ca$ ,  $Hi$ ,  $Su$ ,  $Ox$  e  $Ni$  expressam, respectivamente, as fracções mássicas de carbono, de hidrogénio, de enxofre, de oxigénio e de azoto.

Com base nos valores do quadro C.1 teremos:

$$\%(CO_2 + SO_2) = \frac{Ca/12 + Su/32}{Ca/12 + Su/32 + 3,76 \times (\sum O_2 - Ox/32) + Ni/28} \quad (C.11)$$

$$\%O_2 = 0 \quad (C.12)$$

Da mesma forma se pode determinar a composição de gases para a combustão estequiométrica e totalmente incompleta, como a seguir se apresenta no quadro C.2. Neste caso, a reacção de combustão do carbono traduz-se pela equação



**Quadro C.1 – Processo de cálculo para a combustão completa e estequiométrica**

Elemento	Fracção Mássica g/100g	Necessidade de ar mol		Gases produzidos mol			
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Carbono	<i>Ca</i>	<i>Ca/12</i>	$3,76 \times Ca/12$	<i>Ca/12</i>	-	$3,76 \times Ca/12$	-
Hidrogénio	<i>Hi</i>	<i>Hi/4</i>	$3,76 \times Hi/4$	-	<i>Hi/2</i>	$3,76 \times Hi/4$	-
Enxofre	<i>Su</i>	<i>Su/32</i>	$3,76 \times Su/32$	<i>Su/32</i>	-	$3,76 \times Su/32$	-
Azoto	<i>Ni</i>	-	-	-	-	<i>Ni/28</i>	-
Oxigénio	<i>Ox</i>	-	-	-	-	-	-
TOTAL		$\Sigma O_2$	$3,76 \times \Sigma O_2$	<i>Ca/12</i> + <i>Su/32</i>	<i>Hi/2</i>	$\Sigma N_2$	
DEDUÇÃO DE O <sub>2</sub>		<i>-Ox/32</i>	$-3,76 \times Ox/32$				$-3,76 \times Ox/32$
RESULTANTE		$\Sigma O_2 - Ox/32$	$3,76(\Sigma O_2 - Ox/32)$	<i>Ca/12</i> + <i>Su/32</i>	<i>Hi/2</i>	$\Sigma N_2$	$3,76 \times Ox/32$

**Quadro C.2 – Processo de cálculo para a combustão totalmente incompleta e estequiométrica**

Elemento	Fração Mássica g/100g	Gases produzidos mol				
		CO	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Carbono	Ca	Ca/12	-	-	3,76 × Ca/12	0,5 × Ca/12
Hidrogénio	Hi	-	-	Hi/2	3,76 × Hi/4	-
Enxofre	Si	-	Si/32	-	3,76 × Si/32	-
Azoto	Ni	-	-	-	Ni/28	-
Oxigénio	Ox	-	-	-	-	-
TOTAL				Hi/2	ΣN <sub>2</sub>	0,5 × Ca/12
DEDUÇÃO DE O <sub>2</sub>					-3,76 × Ox/32	-
RESULTANTE		Ca/12	Si/32	Hi/2	ΣN <sub>2</sub> - 3,76×Ox/32	0,5× Ca/12



Com base nos valores do quadro C.2, teremos:

$$\%CO = \frac{Ca/12}{1,5 \times Ca/12 + Su/32 + 3,76 \times (\sum O_2 - Ox/32) + Ni/28} \quad (C.14)$$

$$\%O_2 = \frac{\%CO}{2} \quad (C.15)$$

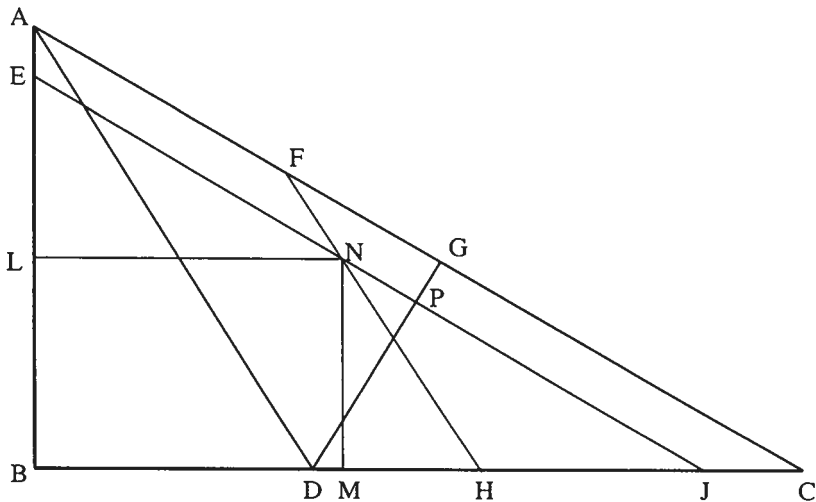
O Triângulo de Ostwald é um gráfico que nos permite relacionar a composição dos gases de combustão e o coeficiente de excesso de ar. Nele se integram as seguintes variáveis: 1.  $\%(CO_2+SO_2)$ <sup>1</sup>; 2.  $\%O_2$ ; 3.  $\%CO$ ; 4. Coeficiente de excesso de ar.

Consideremos o triângulo rectângulo representado na figura C.1. No cateto  $\overline{AB}$  representa-se o teor de  $CO_2+SO_2$ , com os valores extremos de 0% no ponto B e o teor máximo para o combustível em causa (combustão completa, com a quantidade estequiométrica de ar) no ponto A. No cateto  $\overline{BC}$  representa-se a concentração de oxigénio nos gases de combustão, em que a ausência deste elemento é representada pelo ponto B (combustão completa e estequiométrica) e o ponto C ( $\%O_2=21$ ) representa a situação de uma combustão com coeficiente de excesso de ar infinito (corresponde à composição do ar). O valor do coeficiente de excesso de ar é representado na hipotenusa com  $e = 1$  no ponto A (combustão completa e

---

<sup>1</sup> Esta soma justifica-se pelo método de análise utilizado – adsorção, seguida de reacção, do  $CO_2$  e  $SO_2$  em hidróxido de sódio ou de potássio

estequiométrica) e  $e = \infty$  (ausência de combustão), no ponto C. Como não é possível representar este último valor num segmento finito, representa-se na hipotenusa o inverso do coeficiente de excesso de ar, com  $1/e = 1$  no ponto A e  $1/e = 0$  no ponto C.



**Figura C.1 - Diagrama de Ostwald para a combustão**

Os gases resultantes da combustão totalmente incompleta e estequiométrica de um combustível sem anidrido carbónico na sua composição podem ser representados pelo ponto D. Neste caso, o teor de  $O_2$  é metade do teor de  $CO$ , como resulta da equação (C.13), e pode ser calculado através das equações (C.14) e (C.15).

O segmento  $\overline{AD}$  é o lugar geométrico dos pontos  $e = 1$ . Os pontos com igual concentração de  $CO$  formam segmentos de recta

paralelos à hipotenusa, como o segmento  $\overline{EJ}$ . O comprimento do segmento  $\overline{DG}$  (perpendicular à hipotenusa) é proporcional ao teor de monóxido de carbono nos gases correspondentes à combustão totalmente incompleta e estequiométrica,  $\%CO_{ei}$ . O teor de  $CO$  para a situação representada pelo ponto N determina-se a partir da razão entre os comprimentos dos segmentos  $\overline{GP}$  e  $\overline{DG}$ , como se indica na seguinte expressão:

$$\%CO = \frac{\overline{GP}}{\overline{DG}} \times \%CO_{ei} \quad (C.16)$$

Para o mesmo ponto N, L representa a soma das concentrações dos anidridos sulfuroso e carbónico, e M a concentração de oxigénio. Para determinar o coeficiente de excesso de ar procede-se da seguinte forma: desenha-se um segmento de recta paralelo a  $\overline{AD}$  passando por N e intersectando a hipotenusa (segmento  $\overline{FH}$ ); o coeficiente de excesso de ar para a situação representada é dado pela razão  $\frac{\overline{AC}}{\overline{CF}}$ .

## C.5 Rendimento de uma caldeira

O controlo de operação de uma caldeira é efectuado determinando o seu rendimento,  $\eta$ . Este valor é definido como sendo

a razão entre a energia transferida para o fluido de trabalho, na maior parte das vezes vapor de água, e a energia química fornecida pelo combustível. O rendimento de caldeiras, que varia, geralmente, entre 70 e 90%, pode ser determinado por dois métodos: o directo e o indirecto ou das perdas.

No cálculo do rendimento pelo método directo é determinado o calor fornecido ao fluído de trabalho em todas as secções da caldeira e esta quantidade é dividida pela energia total incluída no combustível:

$$\eta = \frac{V(h_v - h_{AA}) + V_R(h_{R2} - h_{R1})}{F.(PCS)} \times 100 \quad (C.17)$$

em que  $F$ ,  $V$  e  $V_R$  são, respectivamente os caudais mássicos de combustível, de vapor à saída do sobreaquecedor e de vapor à saída do reaquecedor,  $h_{AA}$  a entalpia específica da água de alimentação à caldeira,  $h_v$  a entalpia específica do vapor à saída do sobreaquecedor;  $h_{R1}$  e  $h_{R2}$  são, respectivamente, as entalpias específicas do vapor à entrada e à saída do reaquecedor e  $(PCS)$  é o poder calorífico superior do combustível. A expressão (C.17) pode ser simplificada se a caldeira não possuir reaquecedor e adaptada quando não é produzido vapor sobreaquecido. Como a medição de caudais pode introduzir erros da ordem dos 5%, o método directo é pouco preciso e pouco utilizado na prática.

A maior parte das determinações do rendimento de caldeiras

são feitas com recurso ao método indirecto ou das perdas. Neste sistema, admite-se que o calor fornecido é totalmente transferido para o fluido de trabalho ou perdido de alguma forma e que esta parcela pode ser claramente calculada. Existem um total de sete vias para perdas de calor e todas elas podem ser calculadas em termos de calor perdido por unidade de massa do combustível, kJ/kg. Assim, o rendimento pode ser determinado pela expressão:

$$\eta = \left( 1 - \frac{\sum \text{Perdas}}{(PCS)} \right) \times 100 \quad (\text{C.18})$$

As sete perdas mencionadas são as correspondentes aos gases secos de combustão (*PGSC*), à humidade, própria do combustível mais a produzida pela combustão do hidrogénio do combustível (*PHC*), à humidade do ar de combustão (*PHAC*), à combustão incompleta (*PCIC*), ao carbono não queimado (*PCNQ*), à purga da água da caldeira, *PP*, e às perdas por radiação (*e outras - PRO*). Todas estas parcelas podem ser determinadas recorrendo a um balanço material à água, à composição química do combustível, à composição dos gases de combustão e das cinzas, e determinando a pressão e temperatura dos gases nos pontos importantes da caldeira.

As perdas atribuídas aos gases secos de combustão (*PGSC*) podem ser calculadas a partir da razão entre a massa de ar seco e a

massa de combustível,  $\frac{m_{AR}}{F}$ , e da temperatura dos gases. Por unidade de massa de combustível,  $PGSC$  obtém-se por meio da expressão:

$$PGSC = \frac{m_G \cdot Cp_G \cdot (T_G - T_{AR})}{F} = \left( \frac{m_{AR}}{F} + 1 - 9Hi - M \right) \cdot Cp_G \cdot (T_G - T_{AR}) \quad (C.19)$$

em que  $M$  e  $Hi$  são, respectivamente, a humidade e o hidrogénio no combustível (fracções mássicas), e  $T_G$ ,  $T_{AR}$  e  $Cp_G$ , representam, respectivamente, a temperatura dos gases à saída, a temperatura do ar de combustão ( $^{\circ}C$ ) e o calor específico médio dos gases ( $kJ/(kg \cdot ^{\circ}C)$ ), entre  $T_{AR}$  e  $T_G$ .

$PHC$  inclui as perdas devido à evaporação da humidade do combustível e ao vapor de água resultante da combustão do hidrogénio, e será dado por:

$$PHC = (M + 9Hi)(h_s - h_w) \quad (C.20)$$

em que  $h_s$  é a entalpia específica do vapor de água à temperatura dos gases de combustão e à pressão parcial do vapor de água nos gases de combustão (é aceitável o valor  $p_v = 0,07$  atm):  $h_w$  representa a entalpia específica da água à temperatura do ar de combustão,  $kJ/kg$ .

Para determinação daquela diferença entre entalpias podem ser usadas as seguintes correlações:

$$h_s - h_w = 2442 + 2,093 \cdot T_G - 4,187 \cdot T_{AR} \quad \text{para } T_G > 300^{\circ}C \quad (kJ/kg) \quad (C.21)$$

$$h_s - h_w = 2493 + 1,926.T_G - 4,187.T_{AR} \quad \text{para } T_G < 300^\circ\text{C} \quad (\text{kJ/kg}) \quad (\text{C.22})$$

As perdas devidas à presença de humidade no ar de combustão, e que sairá aquecida nos gases de combustão, serão dadas por:

$$PHAC = \frac{m_{AR} \cdot y \cdot C_{p_v} (T_G - T_{AR})}{F} \quad (\text{C.23})$$

em que  $y$  é a humidade específica do ar (kg de água/kg de ar seco), e  $C_{p_v}$  é o calor específico médio do vapor de água (kJ/(kg.°C)), entre  $T_{AR}$  e  $T_G$ ; pode-se aceitar para  $C_{p_v}$  o valor de 1,926 kJ/(kg.°C).

As perdas relativas a carbono não queimado têm a ver com o aparecimento deste elemento nas cinzas da combustão. As  $PCNQ$  podem ser determinadas pela expressão:

$$PCNQ = 32778 \times C_T \quad (\text{C.24})$$

em que  $C_T$  é a massa de carbono não queimado nas cinzas por unidade de massa de combustível e 32778 o calor, em kJ, libertado na combustão de 1 kg de carbono.

As perdas por combustão incompleta,  $PCIC$ , correspondem ao monóxido de carbono presente nos gases de combustão e podem ser determinadas pela seguinte equação:

$$PCIC = 23630 C_b \frac{\%CO}{\%CO + \%CO_2} \quad (C.25)$$

em que 23630 representa o produto entre o poder calorífico superior do monóxido de carbono e a razão entre as massas molares do  $CO$  e do carbono,  $\%CO$  e  $\%CO_2$  as concentrações daqueles compostos nos gases de combustão e  $C_b$  a massa de carbono queimada por massa de combustível.

As perdas pela purga de água da caldeira,  $PP$ , serão determinadas se conhecermos o caudal de água purgada,  $B$ , kg/h, e as entalpias específicas da água da caldeira,  $h_B$ , e da água de alimentação,  $h_{AA}$ . Usar-se-á a seguinte expressão para cálculo de  $PP$ :

$$PP = \frac{B(h_B - h_{AA})}{F} \quad (C.26)$$

As perdas por radiação e outras,  $PRO$ , são de difícil determinação por cálculo. Por isso se recorre a gráficos ou quadros editados por associações como a ABMA ou a ASME. No quadro C.3, apresentam-se valores típicos das perdas por radiação e outras para as caldeiras mais vulgares na indústria, operando à capacidade nominal ( $PRO_{NOM}$ ).



**Quadro C.3** - Perdas por radiação de caldeiras operando à capacidade nominal

Potência da caldeira, MW	Perdas, %
0 - 2	2,0
2 - 5	1,6
> 5	1,4

Quando a caldeira opera em regime diferente do da capacidade nominal, a perda real ( $PRO_{REAL}$ ) pode se calculada como

$$(PRO)_{REAL} = \frac{F_{NOM}}{F_{REAL}} (PRO)_{NOM} \quad (C.27)$$

Para se poder utilizar na equação (C.18), obter-se-á o valor  $PRO$ , multiplicando o valor de ( $PRO_{REAL}$ ), ou ( $PRO_{NOM}$ ), em %, pelo factor ( $0,01 \times (PCS)$ ).

Uma vez determinadas todas as perdas, a eficiência da caldeira pode ser determinada a partir da equação (C.18). O método acima descrito é satisfatório para a maioria dos casos. Em situações especiais deverão ser seguidas as instruções inseridas em publicações adequadas como, por exemplo, "The Power Test Codes of the American Society of Mechanical Engineers (ASME)".

## C.6 Temperaturas de inflamação e adiabática de chama

Para que a combustão seja auto-sustentada é necessário que o calor libertado na reacção seja igual ou superior ao perdido para o exterior. Por isso é necessário que a temperatura da chama seja superior à temperatura de inflamação e, assim, é quase sempre necessário que uma combustão se inicie por aplicação de uma fonte calorífica exterior (ignição forçada). Combustíveis voláteis e com baixos pontos de inflamação podem formar misturas explosivas.

A ignição de uma mistura requer uma quantidade mínima de energia de ignição. Após o início da combustão a propagação da chama depende da composição da mistura ar: combustível e a inflamabilidade está limitada inferior e superiormente. Para o hidrogénio aqueles limites são, respectivamente, 4% e 75%, para o propano 2,3% e 9,4% e para o etanol 3,3% e 19%.

Em condições de queima estáveis a temperatura de chama mantém um valor que depende do poder calorífico do combustível, do coeficiente de excesso de ar, das condições de queima e das temperaturas do combustível e do comburente. O conhecimento da temperatura de chama é importante, quer por razões de eficiência da transferência de calor, quer razões de segurança. Este facto adquire importância suplementar na queima de resíduos porque, como se

sabe, o tipo de produtos da combustão depende da temperatura a que ela se efectua.

Seja  $m_{AR}$  o caudal mássico real de ar de combustão,  $F$  o caudal mássico de combustível,  $m_{GHu} = \left( \frac{m_{AR}(1+y)}{F} + 1 \right) \times F$  a massa total de gases de combustão,  $C_{pAR}$  e  $C_{pF}$ , respectivamente, os calores específicos do ar de combustão e do combustível e  $C_{pGHu}$  o calor específico médio dos gases húmidos de combustão entre  $T_0$  e  $T_{GHu}$ ; considere-se ainda que  $T_{AR}$ ,  $T_F$ ,  $T_{GHu}$  e  $T_0$  representam, respectivamente, as temperaturas do ar de combustão, do combustível, dos gases de combustão e de referência, e  $PCI$ , o poder calorífico inferior do combustível. Se considerarmos adiabático o processo de combustão, então a temperatura de chama e a dos gases de combustão,  $T_{GHu}$ , têm o mesmo valor. Um balanço energético permite obter:

$$m_{AR} C_{pAR} (T_{AR} - T_0) + F [C_{pF} (T_F - T_0) + PCI] = \left( \frac{m_{AR}(1+y)}{F} + 1 \right) F C_{pGHu} (T_{GHu} - T_0) \quad (C.27)$$

No primeiro membro da equação (C.27) a segunda parcela é muito maior do que a primeira, para as temperaturas normais do ar de combustão e do combustível. Admitindo, como é habitual,  $T_F > T_{AR} = T_0$ , a equação (C.27) passa a ter a forma:

$$F[C_{P_F}(T_F - T_0) + PCI] = \left( \frac{m_{AR}(1+y)}{F} + 1 \right) FC_{P_{GHu}}(T_{GHu} - T_0) \quad (C.28)$$

Como, para um combustível normal, o *PCI* é 20 a 200 vezes maior que a parcela  $C_{P_F} \cdot (T_F - T_0)$ , verifica-se que o valor da temperatura adiabática de chama é fortemente condicionado pelo calor libertado na queima do combustível. Por exemplo, aumentar a humidade de um combustível fará diminuir o seu *PCI* porque se gastará parte do calor libertado na evaporação da água. Assim, tentativas para fazer arder lenha verde e molhada podem ser infrutíferas porque, nessas condições, a temperatura adiabática de chama é inferior ao ponto de inflamação. A razão para o reduzido número de fogos florestais no Inverno é a mesma (a lenha está mais húmida) e a justificação para o uso da água no combate aos incêndios é exactamente a mesma.

Um aspecto interessante para aplicação destas noções prende-se com a incineração de resíduos. O *PCI* de um resíduo depende dos teores de humidade e de matéria orgânica. Apenas em casos particulares é possível controlar a qualidade do resíduo, pelo que a incineração de resíduos sugere uma permanente variação da temperatura adiabática de chama. Como é necessário que em alguns casos a combustão se processe a temperatura controlada, facilmente se reconhece como é possível fazê-lo por variação do *PCI*. Isto poderá ser conseguido por recurso a duas técnicas: secagem do resíduo e adição de outro combustível auxiliar com elevado poder

calorífico. Esta é uma das razões que torna a combustão de resíduos, sobretudo os sólidos urbanos, tão dispendiosa e de tão difícil controlo.

