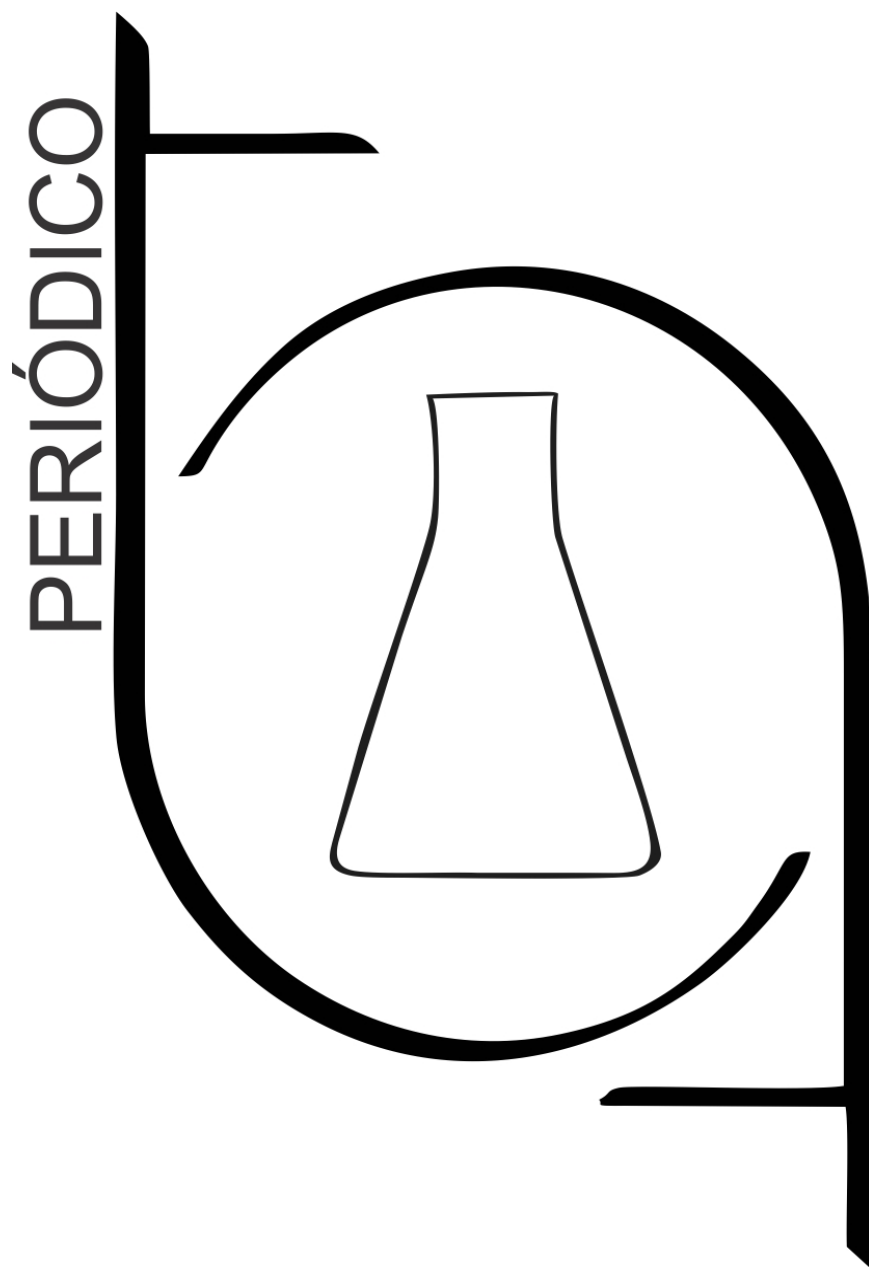


Tchê Química

Volume 09 - Número 17 - 2012 ISSN 2179-0302



Órgão de divulgação científica e informativa

www.periodico.tchequimica.com

PERIÓDICO Tchê Química

Volume 09 – Número 17 – 2012

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.com>>

<<http://www.tchequimica.tk>>

Descrição baseada em: Vol. 5, n. 10 (ago. 2008).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

Periódico Tchê Química

ISSN - 1806-0374 (Print)

ISSN - 1806-9827 (CD-ROM)

ISSN - 2179-0302 (Online)

Divulgação *on-line* em

<http://www.periodico.tchequimica.com>

<http://www.journal.tchequimica.com>

<http://www.tchequimica.com>

Esta revista é indexada e resumida pelo CAS*, DOAJ*, Sumários.org e Latindex.

* CAS (*Chemical Abstracts Service, a division of the American Chemical Society.*)

* DOAJ (*Directory of Open Access Journals*)

Missão

O Periódico Tchê Química (PTQ) publica artigos de pesquisa originais, artigos de revisão, notas curtas (publicações científicas), revisões de livros, artigos de fórum, editoriais e entrevistas. Pesquisadores de todos os países são convidados a publicar nas páginas do PTQ.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Correspondências

Rua Coronel Corte Real, 992/23.

Porto Alegre – RS. Brasil.

Bairro Petrópolis. CEP: 90630-080

Telefone: (51) 8425-6120

www.periodico.tchequimica.com

tchequimica@tchequimica.com

PERIÓDICO Tchê Química

Volume 09 – Número 17 – 2012

ISSN 2179 - 0302

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Editores-chefe

- Me. Luis Alcides Brandini De Boni, deboni@tchequimica.com
- Me. Eduardo Goldani, goldani@tchequimica.com

Editores técnicos

- Ednei de Freitas Silveira
– *Bibliotecário Responsável*
- Dr. Francisco José Santos Lima, lima@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Dr. Carlos Eduardo Cardoso, cardoso@tchequimica.com, Brasil, USS.
- Dr. Sérgio Machado Corrêa, correa@tchequimica.com, Brasil, UERJ.

Corpo Editorial

Membros

- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com, Brasil, RS.
- Dra. Mônica Regina da Costa Marques, aguilar@tchequimica.com, Brasil, UERJ.
- Dr. Márcio von Mühlen, vonmuhlen@tchequimica.com, EUA, MIT.
- Dr. Élcio Jeronimo de Oliveira, elcio@tchequimica.com, Brasil, CTA.
- Dr. José Carlos Oliveira Santos, zecarlosufcg@tchequimica.com, Brasil, UFCG.
- Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino, guarino@tchequimica.com, Brasil, UNIRIO.
- Dr. João Guilherme Casagrande Jr, casagrande@tchequimica.com, Brasil, EMBRAPA.
- Dr. Murilo Sérgio da Silva Julião, juliao@tchequimica.com, Brasil, UVA
- Me. César Luiz da Silva Guimarães, guimaraes@tchequimica.com, Brasil, FIMCA.
- Dr. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com, Brasil, IF Sul.
- Dr. Amit Chaudhry, chaudhry@tchequimica.com, Índia, Panjab University.

- Dr. Hugo David Chirinos Collantes, chirinos@tchequimica.com, Peru, UNAMBA.
- Dr. Rodrigo Brambilla, brambilla@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Dra. Roseli Fernandes Gennari, gennari@tchequimica.com, Brasil, USP.
- Dra. Denise Alves Fungaro, fungaro@tchequimica.com, Brasil, IPEN.
- Dr. Marcello Garcia Trevisan, trevisan@tchequimica.com, Brasil, UNICAMP.
- Me. Walmilson de Oliveira Santana, santana@tchequimica.com, Brasil, UFAL (*in memoriam*)
- Me. Vanessa Barbieri Xavier, xavier@tchequimica.com, Brasil, PUCRS.
- Me. Aline Maria dos Santos, santos@tchequimica.com, SP.
- Me. Gabriel Rubensam, grubensam@tchequimica.com, Brasil, UFRGS.
- Me. Moisés Rômolos Cesário, romolos@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Me. Danyelle Medeiros de Araújo Moura, moura@tchequimica.com, Brasil, UFRN.
- Masurquede de Azevedo Coimbra, coimbra@tchequimica.com, Brasil, EB.

Índice

Agenda - 67

Instruções para publicação / Instructions for publications - 68

Notas rápidas/Short reports – 68

Artigo / Article



*PEREIRA, César Augusto;
CORRÊA, Sergio Machado*

**TRATAMENTO DE ÁGUA EM
SISTEMAS ABERTOS DE
RESFRIAMENTO COM
RECIRCULAÇÃO**

UERJ

[Página – 6](#)

Artigo / Article

PEREIRA, César Augusto; CORRÊA, Sergio Machado

**ESTUDO DE CASO APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUA EM
SISTEMAS DE RESFRIAMENTO ABERTOS COM
RECIRCULAÇÃO**

UERJ

[Página – 17](#)

Artigo / Article



*MORAIS, Francisca Edivânia;
CABRAL, Sheila Pricila
Marques; ARAUJO, Eliane
Gonçalves; MARTINEZ-
HUITLE, Carlos Alberto;*

**COMPORTAMENTO
TÉRMICO DO
PARACETAMOL E DOS
MEDICAMENTOS DE
REFERÊNCIA, GENÉRICO E
SIMILAR**
UFRN

[Página – 28](#)

Artigo / Article



*CHIRINOS, Hugo David.;
CARVALHO DE JESUS, Sueli*

**INFLUÊNCIA DO CONTEÚDO
DE ÁCIDOS GRAXOS
VOLÁTEIS NO LÁTEX DE
BORRACHA NATURAL
VULCANIZADO COM
RADIÇÃO IONIZANTE
(RVNRL)**

UNAMBA

[Página – 38](#)

Artigo / Article



*SILVA, C. K. O.; NOGUEIRA,
J. P. A.; SOUZA, H. Y. S.*

**APLICAÇÃO DE UM JOGO
EDUCATIVO COMO
RECURSO PARA O ENSINO
DE QUÍMICA**

SEEC RN/UFRN

[Página – 42](#)

Artigo / Article

*MAGDALENA, Carina Pitwak; FUNGARO, Denise Alves; CUNICO,
Patricia.*

**ADSORÇÃO DE AZO CORANTE REATIVO UTILIZANDO
MATERIAL ZEOLÍTICO: TEMPO DE CONTATO, PH,
TEMPERATURA E EFEITO DE SAIS**

IPEN

[Página – 48](#)

Artigo / Article



*ROMIO, Cristiane;
LORSCHETER, Thiago
Aguirre; SILVA, Isaac
Newton Lima;*

**CALIBRAÇÃO DE UM
TERMOPAR TIPO K PARA
SER UTILIZADO EM UM
SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE
DADOS COM O ARDUINO**

PUCRS

[Página - 60](#)



TRATAMENTO DE ÁGUA EM SISTEMAS ABERTOS DE RESFRIAMENTO COM RECIRCULAÇÃO

WATER TREATMENT IN OPEN RECIRCULATING COOLING SYSTEMS

PEREIRA, César Augusto; CORRÊA, Sergio Machado*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental,
Rodovia Presidente Dutra km 298, CEP 27537-000, Resende, RJ, Brasil
(fone: +55 24 33813889; fax: +55 24 33813839)

* *Autor correspondente*
e-mail: sergiomc@uerj.br

Received 02 November 2011; received in revised form 09 November 2011; accepted 21 September 2011

RESUMO

Os estudos para uso de tecnologias mais limpas no tratamento de água de sistemas abertos com recirculação conduzem ao desenvolvimento de metodologias baseadas na procura de uma operação com um ciclo ideal de concentração. Neste sentido, o controle do balanço de material no sistema de resfriamento pode alcançar um nível de concentração no qual a água de circulação exibe, naturalmente ao mesmo tempo, baixa tendência à corrosão do ferro e baixa formação de depósito de carbonato de cálcio. O tratamento empregando inibidores de corrosão e de formação de depósitos pode ser apenas um complemento, reduzindo a adição de produtos químicos para o condicionamento da água. O presente trabalho mostra que o critério de tratamento baseado no índice de estabilidade é apenas uma abordagem inicial, pois não leva em consideração o fato que espécies solúveis em água não concentram da mesma forma, principalmente pelas reações de conversão envolvendo a precipitação dos íons carbonato e cálcio.

Palavras-chave: *tratamento de água, reúso, torres de resfriamento, ciclos de concentração, modelo.*

ABSTRACT

Studies for the use of cleaner water treatment technology in open recirculation systems lead to the development of a treatment philosophy based on the search of an operation with ideal cycle of concentration. In this way, the material balance control in the cooling system may reach a concentration level which the circulating water exhibit naturally and, at the same time, low iron corrosion tendency and low calcium carbonate scale formation. The treatment using corrosion and deposit formation inhibitors would be only a complement, reducing the chemicals addition for the water conditioning. The present work intends to show that the treatment criteria based on the stability index is only a first approach. It does not consider the fact that water-soluble species do not concentrate by the same way, mainly due to conversion reactions involving the carbonate ion and the calcium ion precipitation.

Keywords: *water treatment, reuse, cooling tower, concentration cycle, model.*

INTRODUÇÃO

Resumo Histórico

Os sistemas abertos de resfriamento com recirculação de água são largamente empregados em instalações industriais e prediais para diminuição da temperatura de fluidos ou para condensação de vapores. A parte central desses sistemas é um trocador de calor evaporativo, normalmente uma torre de resfriamento ou um condensador evaporativo, onde a evaporação de pequena parte da água remove calor da imensa maioria das gotículas que permanecem em fase líquida, reduzindo a temperatura da água de circulação.

Os principais problemas ocorrentes nesses sistemas e que requerem tratamento de água são a corrosão, formação de depósitos e desenvolvimento microbiano. Esses problemas, na maioria das vezes, estão interligados, exigindo o emprego de inibidores de corrosão, inibidores da formação de depósitos e agentes microbicidas para sua solução.

Até a década de 1970, os tratamentos utilizando cromato (CrO_4^{2-}) e zinco (Zn^{2+}), em meio ácido, com cloração para controle microbiano, eram os mais empregados.

Com o aumento da preocupação com os aspectos ambientais, os tratamentos cromatados foram substituídos por outros programas baseados em polifosfatos ou fosfonatos, em pH básico ou próximo da neutralidade, coadjuvado por agentes dispersantes e antiprecipitantes, com utilização de uma grande variedade de microbicidas não-oxidantes.

De qualquer forma, observa-se que o foco inicial na abordagem desses problemas estava mais voltado para a natureza e dosagem dos produtos, pelo menos do ponto de vista das empresas de tratamento.

Panorama Atual

A partir de meados da década de 1990, tornaram-se frequentes as associações por meio de fusões ou acordos de parceria entre empresas responsáveis pelo tratamento químico e as de fornecimento de equipamentos para sistemas abertos de resfriamento, tais como as fabricantes de torres de resfriamento, trocadores de calor, filtros e algumas que eram, até então, concorrentes das primeiras em diversas

oportunidades.

O objetivo era o de atuar com menores custos e somando esforços, alcançando o mercado de forma mais globalizada. O foco do tratamento deixava de ser a seleção de produtos, dirigindo-se para uma melhor qualidade na prestação de serviços, de modo a atender às necessidades dos clientes, não apenas nos aspectos técnico e econômico, mas, também no âmbito das exigências de ordem ambiental, visando uma produção mais limpa.

Foram reativados e aprimorados estudos científicos, iniciados na década de 1930, com o trabalho de Langelier, procurando operar os sistemas de resfriamento abertos com recirculação, segundo um procedimento conhecido como tratamento de água com base no índice de estabilidade.

Os produtos químicos deixavam de ser a essência, passando a serem coadjuvantes, embora ainda importantes, do processo de tratamento.

Tratamentos com Base no Índice de Estabilidade

Esses tratamentos levam em conta as concentrações de algumas espécies, como os íons Ca^{2+} e HCO_3^- , para avaliação dos denominados pH de saturação e equivalente. A partir desses parâmetros, obtém-se um índice de estabilidade ideal para a água do sistema. Nessa condição, o meio aquoso, tendo suas tendências corrosiva e incrustante reduzidas, passaria a exigir um mínimo de adição de produtos químicos para seu tratamento, apenas de forma complementar.

Os métodos de cálculo, usualmente empregados pelas empresas especializadas em tratamento, consideram que a concentração de uma dada espécie na água de circulação é igual a presente na água de reposição multiplicada por um fator, conhecido como ciclo de concentração, que pode ser estabelecido, em grande parte dos casos, por meio da execução de um controle criterioso das perdas de fase líquida do sistema.

Entretanto, esses métodos, adequados quando os cálculos são aplicados às espécies solúveis em geral, falham frequentemente em relação ao íon bicarbonato por não considerarem variáveis importantes, como os diferentes níveis de temperatura ao longo do sistema, e que influem

diretamente nos equilíbrios bicarbonato-dióxido de carbono e bicarbonato-carbonato, em meio aquoso.

DESENVOLVIMENTO

Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação de Água (SRAR)

São sistemas onde a água promove o resfriamento de um fluido, do próprio equipamento ou a condensação de um vapor, sendo reciclada, em sua maior parte, após ser resfriada em um trocador de calor evaporativo. Esse procedimento reduz drasticamente o consumo de água e energia, em comparação com os sistemas de resfriamento abertos de uma só passagem, onde a água de circulação, após as sucessivas trocas térmicas, é totalmente devolvida à fonte original.

Entre os sistemas de resfriamento abertos com recirculação, os mais comuns são os que utilizam uma torre de resfriamento como trocador de calor evaporativo.

A ocorrência de perda de água por evaporação produz uma elevação das concentrações das espécies dispersas no meio aquoso circulante, fazendo com que os sistemas abertos com recirculação sejam concentradores da água de circulação.

Além da perda por evaporação, observam-se perdas de fase líquida pelo arraste de gotículas ou pelas descargas de fundo na torre de resfriamento, podendo ocorrer outras perdas, geralmente indesejáveis, como transbordamento na bacia da torre, vazamentos ou usos indevidos da água de circulação, ao longo do sistema.

A vazão de água de reposição deve ser igual à soma das perdas por evaporação e de fase líquida ocorridas.

O ciclo de concentração é a relação entre as concentrações de uma dada espécie na água de circulação e na água de reposição (Roques, 1995).

A Figura 1 mostra, de forma esquemática, as diversas vazões mássicas das correntes envolvidas em um sistema de resfriamento aberto com recirculação de água (Pereira, 2007).

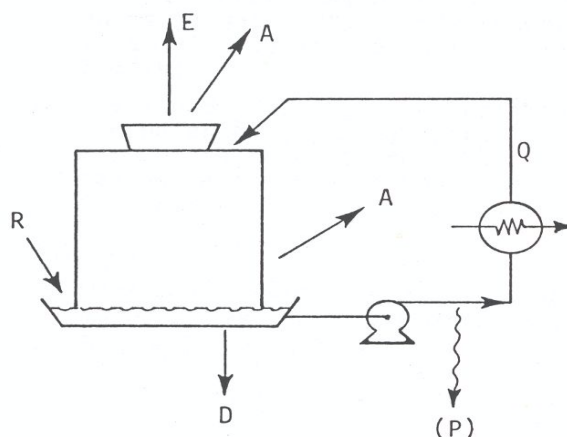


Figura 1. Vazões em um SRAR.

Onde:

- E é a vazão de evaporação;
- R é a vazão de reposição;
- A é a vazão de arraste de gotículas;
- Q é a vazão de circulação;
- D é a descarga de fundo;
- P são as demais perdas.

Assim, a vazão de perdas totais de fase líquida (L) pode ser traduzida pela Equação 1:

$$L = A + D + P \quad (\text{Eq. 1})$$

Consequentemente R, necessária à compensação de todas as perdas, será dada pela Equação 2:

$$R = E + L \quad (\text{Eq. 2})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vazão de perda por evaporação (E)

O calor latente necessário à evaporação de pequena parte (E) da vazão de água de circulação (Q) pode ser considerado como igual ao calor sensível perdido pelas gotículas da corrente que não foi vaporizada (Q - E), segundo a Equação 3:

$$E \cdot \Delta H_v = (Q - E) \cdot c \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde (ΔH_v) é a entalpia específica latente de vaporização da água ($2,42 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$), (c) o calor específico sensível da água ($4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e (ΔT) a queda de temperatura da água na torre ($^\circ\text{C}$).

Logo, considerando que as quedas de temperatura variam entre 5 a 20°C , tem-se:

$$E = 1,73 \times 10^{-3} \cdot Q \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 4})$$

A Equação 4 leva em conta apenas as trocas de calor sensível da vazão da corrente não vaporizada e calor latente da vazão evaporada, fornecendo um valor aproximado da perda de água por evaporação em uma torre de resfriamento. Valores mais exatos podem ser obtidos, levando-se em consideração fatores como a temperatura do ar e sua umidade relativa, entre outros, segundo a equação de Thomas-Eaton (Dantas, 1988). Entretanto, os valores calculados com o emprego da Equação 4 fornecem resultados satisfatórios para países de clima tropical.

É importante observar, ainda, que o valor da perda por evaporação de projeto muitas vezes não corresponde ao valor real, já que o sistema pode estar operando sem sua carga térmica plena, isto é, a queda de temperatura na torre de resfriamento pode ser menor que a de projeto, implicando uma diminuição da perda por evaporação.

No caso dos condensadores evaporativos, onde a água é borrifada para condensação de um gás que circula no interior de tubos, ocorre uma vaporização adicional decorrente da troca térmica entre a água de resfriamento ou de condensação e o gás. Assim, o fator de perda por vaporização (f_E) incluirá essa vaporização adicional, podendo alcançar valores maiores, chegando a $8,0 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Creder, 1985).

Vazão de perda por arraste de gotículas

Esta perda, provocada principalmente pelo arraste de gotículas por parte da corrente evaporada, e também conhecida como perda por respingos, é inevitável, embora possa ser reduzida com o emprego de dispositivos adequados, como os eliminadores de gotículas.

A perda por arraste pode ser estimada por meio da Equação 5:

$$A = f_A \cdot Q \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde (A) é a vazão de perda por arraste, (Q) a vazão de circulação e (f_A) o fator de perda por arraste, variando geralmente entre $5,0 \times 10^{-4}$ e $3,0 \times 10^{-3}$ (Betz, 1991).

No caso mais frequente de torres de resfriamento de tiragem induzida mais modernas, o fator de perda por arraste (f_A) oscila entre 1,0 e $2,0 \times 10^{-3}$ (Kemmer, 1988).

Vazão de descarga de fundo

Como decorrência da perda por evaporação na torre de resfriamento, os sistemas abertos com recirculação são concentradores de água, produzindo aumento nos teores de sólidos dissolvidos (SD) e sólidos em suspensão (SS) presentes na água de circulação.

As presenças em altas concentrações de SD e SS podem acarretar sérios problemas operacionais relacionados, como a formação de depósitos incrustantes e sedimentares.

A necessária desconcentração da água do sistema é realizada, principalmente, pela execução de descargas de fundo na bacia da torre.

Outras perdas de fase líquida

Entre as demais perdas, poderão ser consideradas as decorrentes de vazamentos ao longo do sistema, de transbordamentos na bacia da torre e do desvio da água de circulação para outros fins.

Ciclo de concentração

O ciclo de concentração é a relação entre as concentrações de uma dada espécie na água de circulação e na água de reposição (Kemmer, 1988). Assim, tem-se:

$$x = \frac{c_L}{c_R} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde (x) é o ciclo de concentração, c_L a concentração da espécie considerada na água de circulação e c_R a concentração de espécie considerada na água de reposição.

Balances de massa em sistemas de resfriamento abertos com recirculação

Para uma espécie solúvel e não-volátil presente nas águas de reposição e circulação de um SRAR, como o íon cloreto (Cl⁻) e, considerando a Equação 2 de balanço global, é possível estabelecer o seguinte balanço de vazões mássicas, em relação ao íon cloreto:

$$c_R \cdot R = c_E \cdot E + c_L \cdot L \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde c_E é a concentração da espécie na vazão de perda por evaporação.

Como a espécie considerada é não-volátil, sua concentração na fase vapor é nula e a

Equação 7 pode ser simplificada:

$$c_E = 0 \Rightarrow C_R \cdot R = C_L \cdot L \Rightarrow \frac{c_L}{c_R} = \frac{R}{L} \Rightarrow x = \frac{R}{L}$$

Ou, com base na Equação 2:

$$x = \frac{E+L}{L} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$L = \frac{E}{x-1} \quad (\text{Eq. 9})$$

Determinação da vazão de descarga

Com apoio nas equações 1 e 9, observa-se que o ciclo de concentração (x) pode ser controlado pela vazão de descarga de fundo (D), como apresentado na Equação 10:

$$A+D+P = \frac{E}{x-1} \quad (\text{Eq. 10a})$$

ou ainda

$$D = \frac{E}{x-1} - A - P \quad (\text{Eq. 10b})$$

Com efeito, para um sistema com perda por evaporação (E) de 36,0 t h⁻¹, perda por arraste (A) igual a 3,0 t h⁻¹ e outras perdas de fase líquida (P) nulas, que opere idealmente com ciclo de concentração (x) igual a 7,0, o objetivo poderá ser alcançado com o emprego de uma vazão de descarga (D) de 3,0 t h⁻¹, com base nas Equações 10:

$$D = \frac{36,0}{7,0-1} - 3,0 - 0 \quad \Rightarrow \quad D = 3,0 \text{ t h}^{-1}$$

Entretanto, dependendo da vazão das outras perdas de fase líquida ou perdas indesejáveis (P), pode ser impraticável uma operação com o ciclo de concentração desejado por meio do controle da descarga de fundo (D). Essa situação ocorre quando a vazão de perdas de fase líquida indesejáveis é de tal ordem que conduziria a uma vazão de descarga com valor negativo, caracterizando uma condição tecnicamente inviável, visto que o caso extremo é aquele em que a operação se processa com descarga fechada ou com vazão de descarga nula.

Vazão de reposição

A vazão de água de reposição (R), necessária a suprir todas as perdas (de fase vapor e de fase líquida) ocorridas no sistema, pode ser expressa em função da vazão de perda por evaporação (E) e do ciclo de concentração (x), com base nas Equações 2 e 9:

$$R = E + L$$

$$R = E + \frac{E}{x-1}$$

$$R = E \cdot \frac{x}{x-1} \quad (\text{Eq. 11})$$

Pela Equação 11, pode ser observado que um aumento do ciclo de concentração conduz a uma diminuição da vazão de água de reposição e uma redução do consumo de energia de bombeamento, fato este que é bastante significativo para valores baixos do ciclo de concentração.

Considerando uma vazão de perda por evaporação (E) de 36,0 t h⁻¹, a variação da vazão de reposição (R) com o ciclo de concentração (x) pode ser observada pelos valores fornecidos pela Tabela 1.

Tabela 1. Variação da vazão de reposição (R) com o ciclo de concentração (x)

Ciclo de Conc.	Vazão de Reposição (t h ⁻¹)
2,00	72,0
3,00	54,0
4,00	48,0
5,00	45,0
6	43,2

Conforme pode ser observado pelos valores contidos na Tabela 1, a vazão de água de reposição diminui à medida que o ciclo de concentração aumenta. Entretanto, a diminuição é cada vez menor, em termos relativos, tendendo a atingir valores progressivamente mais próximos da vazão de perda por evaporação (36,0 t h⁻¹).

Dosagem contínua de produtos de tratamento

Produtos de tratamento como inibidores

de corrosão, inibidores da formação de depósitos e agentes microbicidas não oxidantes, em regime de manutenção, são geralmente adicionados à água do sistema de forma contínua, por meio de bomba dosadora ou de outro equipamento ou dispositivo adequado.

Como os produtos são normalmente não-voláteis, sua dosagem (d) é feita com base na vazão de perda total de fase líquida (L), para uma dada concentração (c_L) recomendada na água de circulação, como mostrado na Equação 12:

$$d=c_L \cdot L \Rightarrow d=c_L \cdot \frac{E}{x-1} \quad (\text{Eq. 12})$$

Como a vazão de perda por evaporação (E) é uma constante, para uma determinada carga térmica, a dosagem (d) de produto de tratamento pode ser reduzida, de forma considerável, com a elevação do ciclo de concentração (x).

Portanto, a eliminação de perdas extraordinárias de fase líquida é o primeiro passo a ser dado no sentido da redução do consumo de água de reposição e de produtos químicos de tratamento (Betz, 1991).

Problemas ocorrentes nos SRAR

Além dos problemas operacionais motivados por falhas em partes elétrica e mecânica, é comum a ocorrência de outros, provocados pela falta de um condicionamento adequado da água de circulação. Assim, a formação de depósitos, o estabelecimento de processos corrosivos e o desenvolvimento microbiano são problemas capazes de gerar perda de eficiência operacional ou, até mesmo, a parada de um SRAR ou de unidades e equipamentos que dele dependem de modo direto ou indireto.

Os depósitos, a corrosão e o desenvolvimento microbiano são problemas que se acham, muitas vezes, associados ou interligados, sendo um deles a causa do outro.

Os seguintes casos servem como exemplos de interligação entre depósitos, corrosão e desenvolvimento microbiano (Gentil, 2003):

A formação de depósitos não-uniformes e porosos cria condições para o desenvolvimento de processo corrosivo por

aeração diferencial sob depósito.

A formação de depósitos cria condição para o desenvolvimento de bactérias anaeróbias sob depósito.

A corrosão do ferro pode produzir óxido de ferro (III) gerando depósitos sedimentares em regiões onde a água flui com baixa velocidade.

A corrosão inicial do ferro conduz à formação de íons Fe (II) que podem levar ao desenvolvimento de bactérias aeróbias oxidantes do ferro (II) a ferro (III), com possibilidade da formação de depósito de óxido férrico.

Bactérias encapsuladas e formadoras de limo microbiano são geradoras de depósitos de biomassa que podem atuar como aglutinadores (*foulants*) de outros tipos de depósitos.

Microrganismos são responsáveis pelo estabelecimento de processos corrosivos microbiologicamente induzidos ou influenciados.

Assim, um programa de tratamento de água em sistemas abertos com circulação deve atuar de modo a inibir a corrosão, a formação de depósitos e o desenvolvimento microbiano (Kemmer, 1988).

Índices de estabilidade

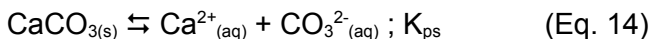
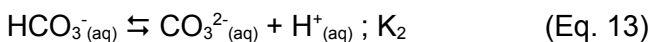
O índice de estabilidade de um meio aquoso é um parâmetro de avaliação de sua tendência corrosiva ou incrustante.

A tendência corrosiva de uma água é avaliada em relação ao ferro e aos aços de baixa liga e a tendência incrustante está relacionada à formação de incrustação calcária ou de carbonato de cálcio (CaCO_3).

Embora essa condição possa parecer muito específica e restrita, cabe destacar que o material predominante nos sistemas de resfriamento abertos com recirculação (SRAR) é o aço comum e que a incrustação verdadeira (*true scale*) ou depósito incrustante (*scalelike deposit*) mais frequente, nesses mesmos sistemas, é de natureza calcária (Betz, 1991).

Assim, os índices de estabilidade são determinados a partir do estudo do equilíbrio ácido-base, envolvendo os íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), segundo a Equação

13, e do equilíbrio de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3), de acordo com a Equação 14.



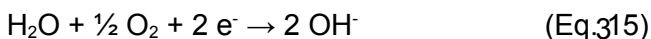
Onde (K_2) é a segunda constante de dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3) e (K_{ps}) a constante do produto de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3).

Um aumento do pH favorece a produção do íon carbonato (Equação 13) e, conseqüentemente, a formação de carbonato de cálcio sólido (Equação 14), gerando incrustação calcária. Por outro lado, uma diminuição do pH favorece a formação do íon bicarbonato e o consumo do íon carbonato (Equação 13), resultando na dissolução do carbonato de cálcio (Equação 14), na exposição do material metálico ferroso ao meio aquoso e, conseqüentemente, favorecendo a instalação de processo corrosivo generalizado.

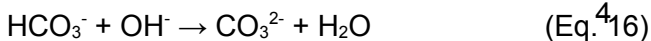
Determinação do pH de saturação (pH_s)

Portanto, o primeiro passo para obtenção de um índice de estabilidade consiste na determinação de um pH de saturação (pH_s), onde o carbonato de cálcio está em solução saturada ou no limiar de cristalização. Nesse caso, ocorreria uma formação benéfica de carbonato de cálcio, atuando como película fina e protetora, apenas nas regiões microcatódicas da pilha de corrosão, em decorrência da reação entre os íons bicarbonato do meio e os íons hidroxila (OH^-) presentes na superfície dos microcatodos, segundo as Equações 15 a 17:

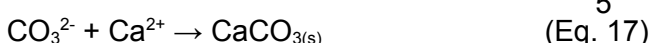
Semi-reação catódica:



Formação do íon carbonato:



Formação do carbonato de cálcio:



O cálculo do pH_s leva em conta o equilíbrio de solubilidade do carbonato de cálcio e a segunda dissociação ácida do dióxido de carbono aquoso, anteriormente mencionadas nas Equações 13 e 14. Assim, tem-se:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (\text{Eq. 19})$$

Comparando as Equações 18 e 19, tem-se:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{K_2}{K_{ps}} \quad (\text{Eq. 20})$$

Aplicando logaritmos à Equação 20, considerando $p = -\log$ e que o pH nas condições propostas é o pH de equilíbrio ou de saturação, tem-se:

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_{ps} - \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Ca}^{2+}] \quad (\text{Eq. 21})$$

Considerando os valores das constantes, a 25°C, (Clesceri, 1989) e substituindo os valores de $\text{p}K_2$ e $\text{p}K_{ps}$ na Equação 21, tem-se, ainda:

$$\text{p}K_2 = 10,33; \text{p}K_{ps} (\text{calcita}) = 8,48$$

$$\text{pH}_s = 1,85 - \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Ca}^{2+}] \quad (\text{Eq. 22})$$

A Equação 21 é empregada em avaliações e cálculos menos rigorosos, não levando em consideração as atividades de outras espécies dissolvidas na água e capazes de produzir alteração no valor do pH de saturação (Hamrouni & Dhabbi, 2002).

Os valores de pH de saturação obtidos por meio da Equação 21 podem ser próximos dos obtidos por cálculos mais sofisticados para águas nas seguintes condições (Clesceri, 1989):

Para águas com valores de pH próximos da neutralidade ($6,0 < \text{pH} < 8,5$);

Quando a condutividade do meio aquoso for inferior a $3,0 \times 10^3 \mu\text{S cm}^{-1}$;

Quando a dureza de cálcio da água não for muito maior que alcalinidade total e a contribuição das especiações de cálcio (CaHCO_3^+ , CaHSO_4^+ , CaOH^+) possam ser desprezadas.

Seja a análise de uma água industrial obtida a partir de água bruta típica do rio Paraíba do Sul (Tabela 2) e que serve de reposição para

um SRAR de uma indústria química situada em Resende (RJ), na qual foram desenvolvidos os ensaios para este trabalho.

Tabela 2. Análise de água industrial empregada como reposição em um SRAR

Parâmetro	Valor
pH	7,1
Alcalinidade total	21,0 ppm CaCO ₃
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻)	21,0 ppm CaCO ₃
Alcalinidade (CO ₃ ²⁻)	Zero
Dureza de cálcio (Ca ²⁺)	25,0 ppm CaCO ₃
Cloreto (Cl ⁻)	12,5 ppm Cl ⁻
Condutividade	100 µS cm ⁻¹

A alcalinidade total representa a contribuição de todas as espécies solúveis na água e capazes de reagir com o íon hidroxônio (H₃O⁺ ou H⁺) e mede, principalmente, as concentrações dos íons bicarbonato (HCO₃⁻), carbonato (CO₃²⁻) e hidroxila (OH⁻).

A dureza total representa a soma das contribuições de cátions solúveis na água e com carga iônica igual ou superior a +2. Em águas naturais, a dureza total é praticamente a soma das concentrações dos íons cálcio Ca²⁺ e Mg²⁺.

Na tecnologia de tratamento de águas, uma alcalinidade ou uma dureza, por medirem eventualmente contribuições de mais de uma espécie, são expressas em equivalentes-grama por litro (eq-g L⁻¹) ou em partes por milhão (ppm) equivalentes em carbonato de cálcio (ppm CaCO₃ ou mg CaCO₃ L⁻¹).

A conversão da concentração (c_e) de uma espécie X, expressa em mg CaCO₃ L⁻¹, para mol L⁻¹ pode ser feita multiplicando-se a primeira, sucessivamente, pelos seguintes fatores de conversão: relação entre os equivalentes-grama de X e do CaCO₃, 10⁻³ g mg⁻¹, inverso da massa molar de X (Roques, 1995).

Assim, com base nos dados da Tabela 2, tem-se:

$$[\text{HCO}_3^-] = 21,0 \cdot (61,0/50,0) \times 10^{-3} \cdot (1/61,0)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 25,0 \cdot (20,0/50,0) \times 10^{-3} \cdot (1/40,0)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando a temperatura igual a 25°C e a Equação 22, tem-se:

$$\text{pH}_s = 1,85 - \log(4,2 \times 10^{-4}) - \log(2,5 \times 10^{-4})$$

$$\text{pH}_s = 8,83$$

A Equação 22 pode ser adaptada para concentrações de bicarbonato e de cálcio expressas em ppm CaCO₃, como são normalmente apresentadas nas análises de águas, com base nos critérios de conversão já citados. Assim, tem-se:

$$\text{pH}_s = 1,85 - \log \frac{c_A}{5,0 \cdot 10^4} - \log \frac{c_{Ca}}{2,5 \cdot 0,10^4}$$

$$\text{pH}_s = 11,6 - \log c_A - \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde:

c_A - concentração de bicarbonato (alcalinidade de bicarbonato), em ppm CaCO₃

c_{Ca} - concentração de cálcio (dureza de cálcio), em ppm CaCO₃

Para temperaturas diferentes de 25°C, pode ser empregada uma adaptação da Equação 21, considerando que K₂ e K_{ps} variam com a temperatura.

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_{ps} - \log \frac{c_A}{5,0 \cdot 10^4} - \log \frac{c_{Ca}}{2,5 \cdot 0,10^4}$$

$$\text{pH}_s = 9,70 + \text{p}k_2 - \text{p}K_{ps} - \log c_A - \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 24})$$

As equações 23 e 24 são válidas para águas de reposição e circulação de SRAR com baixas concentrações de eletrólitos dissolvidos, alcalinidade e dureza, comuns entre as águas superficiais brasileiras.

Índice de Puckorius (IP)

O índice de Puckorius (IP) é o de aplicação mais adequada ao tratamento de águas de resfriamento em sistemas abertos com recirculação. É um aprimoramento dos índices de Langelier e de Ryznar, sendo definido pela diferença entre o dobro do pH de saturação e um pH equivalente (pH_{eq}), calculado a partir de dados de equilíbrio (Gentil, 2003). Assim, tem-se:

$$\text{IP} = 2 \text{pH}_s - \text{pH}_{\text{eq}} \quad (\text{Eq. 25})$$

Onde o pH equivalente é calculado a partir da seguinte expressão (Gentil, 2003):

$$pH_{eq} = 1,5 \log c_A + 4,5 \quad (\text{Eq. 26})$$

Substituindo o valor do pH equivalente da Equação 26 na Equação 25, vem:

$$IP = 2 pH_s - 1,5 \log c_A - 4,5 \quad (\text{Eq. 27})$$

Finalmente, substituindo o valor do pH de saturação da Equação 23 na Equação 27, tem-se:

$$IP = 2 \cdot (11,6 - \log c_A - \log c_{Ca}) - 1,5 \log c_A - 4,5$$
$$IP = 18,7 - 3,5 \log c_A - 2,0 \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 28})$$

Para temperaturas diferentes de 25°C, é válida a Equação 29, resultante da substituição do valor do pH de saturação da Equação 24 na Equação 27:

$$IP = 2 \cdot (9,70 + pK_2 - pK_{ps} - \log c_A - \log c_{Ca}) - 1,5 \log c_A - 4,5$$
$$IP = 14,9 + 2 pK_2 - 2 pK_{ps} - 3,5 \log c_A - 2,0 \log c_{Ca} \quad (\text{Eq. 29})$$

A faixa estável, onde são simultaneamente baixas as tendências corrosivas (em relação ao ferro) e incrustante (em relação ao carbonato de cálcio), encontra-se situada entre os índices de Puckorius 6,0 e 7,0 e com valor médio igual a 6,5 (Figura 2).

Determinação do ciclo de concentração ideal

Seja a água de reposição do SRAR de uma indústria química, localizada em Resende (RJ), e cuja análise resumida consta da Tabela 2.

Considerando, ainda:

- 1) Temperatura média da água de circulação igual a 25°C;
- 2) Valores de ciclo de concentração inteiros e consecutivos;
- 3) Alcalinidades de bicarbonato e durezas de cálcio na água de circulação obtidas pelo produto de seus respectivos valores na água de reposição pelo ciclo de concentração, de acordo com o procedimento usual (Drew, 1979);
- 4) Índice de Puckorius para cada ciclo de concentração calculado por intermédio da Equação 41;
- 5) Índice de Puckorius ideal situado na faixa entre 6,0 e 7,0.

Os dados correspondentes aos índices de

estabilidade para diferentes valores de ciclo de concentração são apresentados na Tabela 3.

Como pode ser observado, o sistema poderia operar em faixa estável e o mais próximo do ideal (IP = 6,5) com ciclo de concentração igual a sete. Nessa condição, ocorreria uma utilização mínima de inibidores de corrosão e de incrustação no tratamento da água do sistema.

O pH equivalente calculado por meio da Equação 39 seria:

$$pH_{eq} = 1,5 \cdot \log 147 + 4,5 \Rightarrow pH_{eq} = 7,8$$

O pH do meio assume, geralmente, valor não muito distante do calculado para o pH equivalente, ou seja: $7,3 \leq pH \leq 8,3$.

Nessas condições, seria válido um tratamento à base de fosfato ou fosfato e zinco, em baixas concentrações, estabilizados com o emprego de agentes inibidores de incrustação e polímero dispersante. Como decorrência da faixa de pH esperada, seria viável a utilização de cloração, estando o condicionamento inserido, em sua totalidade, no conceito de aplicação de uma tecnologia mais limpa, evitando a necessidade de posterior pré-tratamento do efluente gerado.

CONCLUSÕES

O princípio básico de uma produção mais limpa consiste na eliminação da poluição ambiental durante o processo produtivo (*in plant technologies*), não em seu final (*end of pipe technologies*). Portanto, uma produção mais limpa está inserida no objetivo maior de busca de uma "Química Verde", envolvendo a aplicação de uma estratégia de prevenção da poluição ambiental, priorizando a seleção de produtos e processos, visando a não geração de resíduos ou sua minimização, reduzindo os riscos ambientais e trazendo benefícios econômicos para a empresa (SEBRAE, 2007).

A aplicação de uma tecnologia mais limpa a um SRAR permite duas abordagens: a maximização do ciclo de concentração e a operação em ciclo de concentração ideal com base no índice de estabilidade.

A primeira delas reduz a demanda de água de reposição e a vazão de descargas. Entretanto, pode aumentar o consumo de produtos de tratamento, sobretudo o de inibidores da formação de depósito. Por outro lado, a elevação do pH torna pouco eficiente o

emprego de cloração que é opção barata, exigindo a utilização de bromo ou de microbicidas não oxidantes.

A operação em ciclo ideal deve levar em conta que nem todos os parâmetros analíticos (cloreto, alcalinidade, dureza, entre outros) concentram-se igualmente, havendo, portanto, um ciclo de concentração para cada espécie presente no meio aquoso. Devido às diferenças de temperatura ao longo do sistema podem produzir conversão de bicarbonato em carbonato e precipitação de carbonato de cálcio. Portanto, o índice de estabilidade seria variável, de acordo com a temperatura, em cada trecho do sistema.

Entretanto, uma acidulação prévia da água de reposição pode ser um recurso válido no sentido de diminuir a alcalinidade do meio, reduzindo seu potencial incrustante, permitindo simultaneamente operação em ciclo mais alto e ideal.

Apesar das restrições apresentadas, que serão discutidas mais detalhadamente em um próximo trabalho a ser apresentado pelos autores, o cálculo do ciclo de concentração ideal, nos moldes descritos, serve como passo inicial na elaboração de um programa de tratamento que busque a aplicação de uma tecnologia mais limpa no tratamento de água de um SRAR.

REFERÊNCIAS

1) Betz Laboratories. Betz Handbook of Industrial Water Conditioning. Trevese/PA/USA. Betz, **1991** – 391 p.

- 2) CONAMA, Resolução 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.
- 3) Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Trussel R.R. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17 ed. Washington: American Public Health Association, **1989**. 1391 p.
- 4) Creder, H. Instalações de Ar Condicionado. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, **1985**. 298 p.
- 5) Dantas, E. Tratamento de Água de Refrigeração e Caldeiras. Rio de Janeiro: JO/Ecolab, **1988**. 303 p.
- 6) Drew Produtos Químicos, Princípios de Tratamento de Águas Industriais. São Paulo: Drew Produtos Químicos, **1979**. 331 p.
- 7) Gentil, V. Corrosão. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, **2003**. 341 p.
- 8) Hamrouni, B.; Dhabbi, M. Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination*, **2002**, 49, p.167-174.
- 9) Kemmer, F.N. The Nalco Water Handbook. 2 ed. Singapore. McGraw Hill, **1998**. 647 p.
- 10) Pereira, C.A., Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- 11) Roques, H. Chemical Water Treatment – Principles and Practice. New York. VHC, **1996**. 620 p.
- 12) SEBRAE, Guia da Produção Mais Limpa. Disponível em www.df.sebrae.com.br/Downloads/ambiental/Biblioteca/CEBDS/guia-da-pmais1.pdf. Acessado em: 10 abr. 2007.

Tabela 3. Variação do índice de Puckorius com o ciclo de concentração

Ciclo	2	3	4	5	6	7
Bicarbonato (ppm CaCO ₃)	42	63	84	105	126	147
Cálcio (ppm CaCO ₃)	50	75	100	125	150	175
Índice de Puckorius	9,6	8,7	8,0	7,4	7,0	6,6

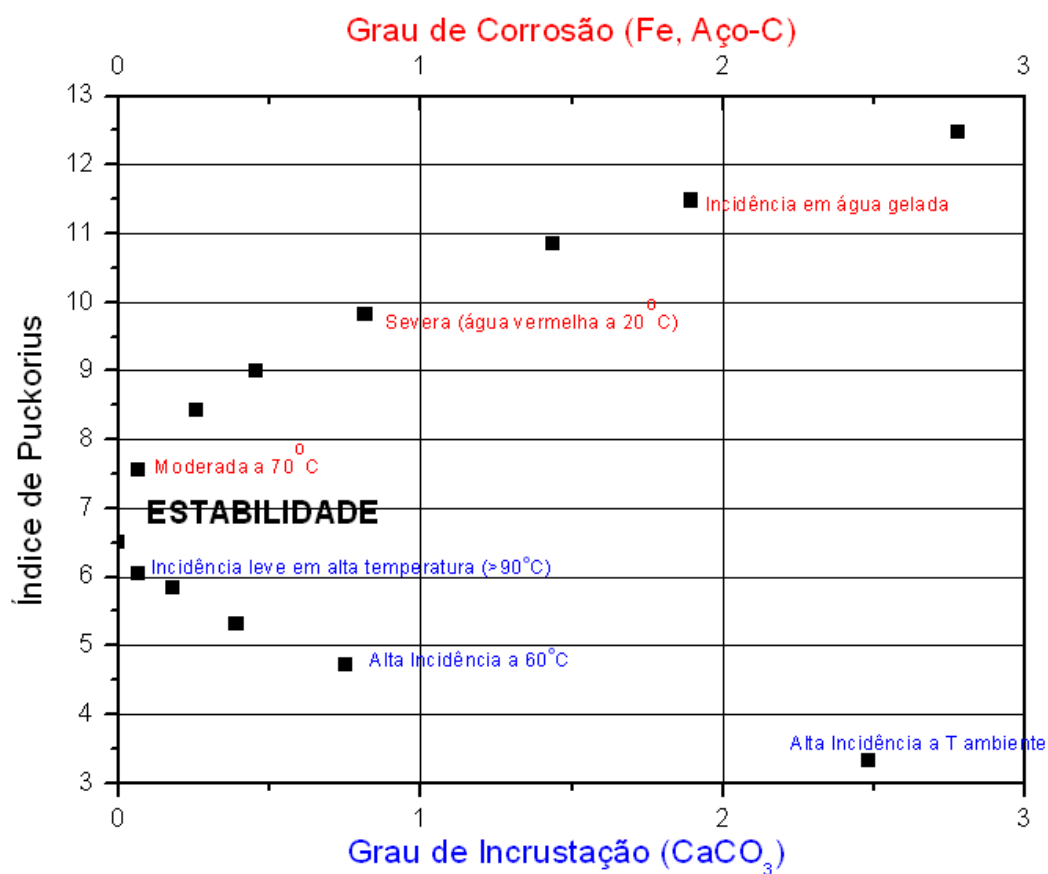


Figura 2. Variação das tendências incrustante ou corrosiva com o índice de Puckorius (Dantas, 1988 – adaptado pelo autor).



ESTUDO DE CASO APLICADO AO TRATAMENTO DE ÁGUA EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO ABERTOS COM RECIRCULAÇÃO

CASE STUDY TO WATER TREATMENT IN OPENED COOLING SYSTEMS WITH RECIRCULATION

PEREIRA, César Augusto; CORRÊA, Sergio Machado*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental, Rodovia Presidente Dutra km 298, CEP 27537-000, Resende, RJ, Brasil
(fone: +55 24 33813889; fax: +55 24 33813839)

* Autor correspondente
e-mail: sergiomc@uerj.br

Received 08 September 2011; received in revised form 22 November 2011; accepted 26 November 2011

RESUMO

Os tratamentos de águas de sistemas de resfriamento abertos com recirculação estão baseados na operação com ciclos de concentração, com suporte de inibidores de corrosão e de formação de depósitos apenas como complemento. Porém, esta atual tendência não considera a presença das espécies solúveis, o que provoca desvios nos índices de estabilidade. Para demonstrar isso na prática empregou-se um sistema aberto com recirculação de água de uma indústria. Foram coletadas amostras de águas de reposição e de circulação do sistema em diferentes níveis de concentração, por intermédio da variação da descarga de fundo. Os parâmetros acompanhados nos experimentos foram pH, alcalinidades total e parcial, dureza de cálcio, cloreto e condutividade, além de ensaios em corpo de prova. Os resultados obtidos em condições operacionais reais confirmam que as concentrações do íon bicarbonato variam de forma diferente em relação às de outras espécies solúveis e não-voláteis, como o cloreto. Caso o método tradicionalmente empregado fosse adotado, deveriam ser considerados diferentes índices de estabilidade ao longo do sistema e não apenas um único índice, tido como ideal e capaz de balizar o tratamento para todo o sistema. O objetivo deste trabalho foi demonstrar que a metodologia normalmente empregada para o emprego de uma tecnologia mais limpa no tratamento de águas em um SRAR tem alcance limitado e merece ser revista, podendo muitas vezes conduzir a situações que contrariam sua própria filosofia, exigindo a utilização de maiores quantidades de produtos químicos para consecução dos objetivos de um condicionamento adequado da água de circulação.

Palavras-chave: *água, tratamento de água, tecnologias limpas.*

ABSTRACT

The water treatment of open cooling systems with recirculation is based on the operation of concentration cycles, with corrosion inhibitors and deposits preventers only with complement. This technology does not consider the presence of soluble chemical species which lead to problems to the stability indexes. This was studied in an experimental design in an open water recirculation treatment system with an evaporative condenser of a chemical industry. It were collected samples of the reposition and recalculating waster at different levels of concentration, by changing the purging system. The parameters analyzed were pH, partial and total alkalinity, calcium roughness, chloride, conductivity, and also experiments with a corrosion proof. The

results obtained in real operation conditions showed that the concentration of bicarbonate ion changes in a different way, when compared with the soluble ions as chloride. If the traditional treatment was used several stability indexes must be considered along the system and not a unique index, capable to establish all treatment process. It is presented that must be considered that the quality of the reposition water have to present specific conditions, as a previous treatment. Great care must be taken to use the water reuse in these systems, as an usual practice nowadays. The clean technology in these systems have limited use and must be revised, because can lead to conditions adverse to this technology, using greater quantities of chemical products.

Keywords: *water, treatment, clean technologies.*

INTRODUÇÃO

Os Sistemas de Resfriamento Abertos com Recirculação de Água (SRAR) (Pereira e Corrêa, 2011) são empregados em instalações industriais e prediais para a redução da temperatura de fluidos ou para condensação de vapores. Emprega-se um trocador de calor evaporativo, normalmente uma torre de resfriamento ou um condensador evaporativo, onde a evaporação de pequena parte da água remove calor da imensa maioria das gotículas que permanece em fase líquida, reduzindo a temperatura da água de circulação ou do próprio equipamento. Esse procedimento reduz drasticamente o consumo de água e energia, se comparado com os sistemas de resfriamento abertos de uma só passagem, onde a água de circulação, após as sucessivas trocas térmicas, é totalmente devolvida à fonte original.

Entre os sistemas de resfriamento abertos com recirculação, os mais comuns são os que utilizam uma torre de resfriamento como trocador de calor evaporativo, embora os condensadores evaporativos e as piscinas de aspersão de gotículas (*spray ponds*) funcionem de forma semelhante.

A ocorrência de perda de água por evaporação e conseqüente reposição por água limpa produz uma elevação das concentrações das espécies dispersas no meio aquoso circulante, fazendo com que estes sistemas sejam concentradores da água de circulação, grande fonte dos problemas que foram descritos por Pereira e Correa (2011).

Além da perda por evaporação, observam-se perdas de fase líquida pelo arraste de gotículas ou pelas descargas de fundo na torre de resfriamento, podendo ocorrer outras perdas, geralmente indesejáveis, como transbordamento na bacia da torre, vazamentos

ou usos indevidos da água de circulação, ao longo do sistema (Pereira e Corrêa, 2011).

A vazão de água de reposição deve ser igual à soma das perdas por evaporação e de fase líquida ocorridas.

O ciclo de concentração é a relação entre as concentrações de uma dada espécie na água de circulação e na água de reposição (Roques, 1995).

Os principais problemas ocorrentes nesses sistemas, e que exigem tratamento químico da água de circulação, são os processos corrosivos, a formação de depósitos em geral e o desenvolvimento de microrganismos, estando esses problemas, normalmente, interligados.

No caso dos SRAR, a aplicação de uma tecnologia mais limpa ao tratamento de água passa obrigatoriamente pela determinação do ciclo de concentração mais conveniente à operação do sistema, a partir de uma água de reposição de qualidade adequada, pela seleção criteriosa dos produtos de tratamento e pelo estabelecimento de suas dosagens de forma tecnicamente correta e ambientalmente compatível.

O emprego de água proveniente de reúso direto sem tratamento (reciclagem), ou mesmo com tratamento prévio, para reposição em um SRAR, deve ser encarado com a necessária cautela para que sejam evitados severos prejuízos de ordem técnica e econômica ao desempenho da unidade ou do próprio processo produtivo, podendo gerar ainda impactos ambientais indesejáveis.

Neste trabalho será apresentado um estudo de caso do acompanhamento de um SRAR e a descrição dos eventos que ocorrem ao longo do processo, de modo a contribuir para um melhor entendimento deste tema com poucos trabalhos disponíveis na literatura.

METODOLOGIA

Para verificação do ciclo de concentração correspondente a cada uma das espécies presentes na água de um SRAR em operação, foi utilizado um sistema dotado de um condensador evaporativo situado em uma indústria química localizada em Resende (RJ).

Um condensador evaporativo é um trocador de calor que opera de modo semelhante às torres de resfriamento, porém com um maior fator de perda por vaporização (f_E).

Não foi possível realizar os testes em um SRAR cujo trocador de calor evaporativo fosse uma torre de resfriamento, pois as águas de circulação em todos os sistemas desse tipo, existentes na empresa, estavam submetidas a tratamento químico, o que comprometeria a avaliação dos resultados obtidos. Assim, o SRAR escolhido estava operando sem tratamento químico e sua função era a refrigeração do ar dos escritórios do prédio de administração da empresa.

Foram coletadas amostras de águas de reposição e de circulação do sistema em diferentes níveis de concentração, obtidos pela variação da vazão da descarga de fundo executada na bacia do trocador de calor evaporativo. O sistema operou com determinada vazão de descarga no intervalo mínimo de uma semana para que pudesse ocorrer a estabilização do ciclo de concentração, sendo que as amostras foram analisadas logo em seguida.

A partir das determinações analíticas dos parâmetros críticos (pH, alcalinidades total e parcial, dureza de cálcio, cloretos e condutividade) para diferentes níveis de concentração, foi possível estabelecer os ciclos de concentração com base em cloreto, dureza de cálcio, alcalinidade e condutividade.

Foi realizado, adicionalmente, um ensaio com um corpo de prova de aço carbono para verificação da tendência (corrosiva ou incrustante) da água do sistema, na condição extrema em que a descarga foi mantida fechada.

Equipamento empregado nos testes

Um condensador evaporativo pode ser parte componente de um SRAR, sendo normalmente empregado em sistemas de ar

condicionado central, dispensando o uso de um condensador de gás refrigerante localizado externamente em relação ao trocador de calor evaporativo.

Portanto, uma instalação que utiliza um condensador evaporativo reúne o trocador de calor evaporativo e o condensador de gás num só equipamento. A Figura 1 mostra o funcionamento de um sistema de água de condensação (SRAR), de modo esquemático. A água de circulação (representada em azul) é bombeada da bacia da torre para os borrifadores de água, fazendo com que esta produza a condensação do gás (representado em verde) proveniente do compressor, a uma temperatura de aproximadamente 80°C.

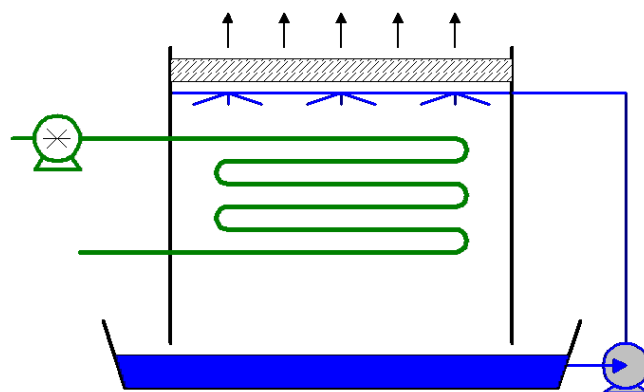


Figura 1. Esquema de um condensador evaporativo.

Em virtude da instalação ser antiga, operando há mais de trinta anos, não foi possível o levantamento de seus dados de projeto. Entretanto, como a área beneficiada pelo ar condicionado é igual a 680 m², a carga térmica requerida deveria ter um valor médio de 25 TR (toneladas de refrigeração) ou 3,2x10⁵ kJ·h⁻¹ ou, ainda, 7,6x10⁴ kcal h⁻¹ (Creder, 1985), podendo variar entre 45 e 15 TR. Para obtenção da carga térmica média (25 TR), os valores de vazão da água de circulação e da perda por vaporização podem ser estimados em 95 e 3,2 L·min⁻¹, respectivamente. Considerando as cargas térmicas máxima (45 TR) e mínima (15 TR), as vazões de água de circulação podem oscilar entre 151 e 57 L·min⁻¹ e as de perda por vaporização entre 5,7 e 1,9 L·min⁻¹ (Creder, 1985). A bacia coletora do condensador evaporativo estudado possuía capacidade de armazenar 1,4 m³ de água. A queda de temperatura da água de circulação empregada foi de aproximadamente 5,0°C.

Métodos utilizados na determinação dos parâmetros analíticos

Foram realizadas três análises de amostras da água de reposição e cinco análises de amostras de água de circulação, cada uma destas últimas referente a uma diferente vazão de descarga, tendo sido observado o intervalo mínimo de uma semana entre duas coletas de amostras de água de circulação para que o ciclo de concentração fosse estabilizado no valor correspondente à vazão de descarga estabelecida. Os parâmetros analisados, tanto nas amostras de água de reposição, quanto nas de água de circulação, foram: pH, condutividade, alcalinidade total, alcalinidade parcial, dureza de cálcio e cloreto.

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico, empregando medidor de pH SCHOTT modelo CG825 com eletrodo 2A13GH (de vidro) e de acordo com o método 4500-H⁺ B, descrito em Clesceri (1989).

A determinação da condutividade foi executada com emprego de um condutivímetro Lutron modelo CD-4301, tendo sido empregados intervalos de 0 a 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$, de 0,2 a 2,0 mS cm^{-1} e de 2,0 a 20 mS cm^{-1} , segundo método 2510 B, descrito em Clesceri (1989).

A determinação das alcalinidades total (AT) e parcial (AP) foram efetuadas por titulação volumétrica, utilizando como titulante uma solução aquosa de H₂SO₄, contendo 0,010 ou 0,050 mol·L⁻¹, tendo como indicadores o verde de bromocresol para determinação da alcalinidade total e a fenolftaleína para determinação da alcalinidade parcial, de acordo com o método 2320 B, descrito em Clesceri (1989). Quando a AP é nula, a AT é devida ao íon bicarbonato. Quando a AP está presente e é menor que a metade da AT, coexistem os íons bicarbonato e carbonato, como contribuintes da AT, podendo suas concentrações ser estimadas pelas seguintes expressões (Clesceri, 1989):

$$c(\text{HCO}_3^-) = \text{AT} - 2 \text{ AP} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 2 \text{ AP} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde $c(\text{HCO}_3^-)$, $c(\text{CO}_3^{2-})$ são, respectivamente, as concentrações de HCO₃⁻ e CO₃²⁻, todas expressas em mg CaCO₃ L⁻¹ (ppm CaCO₃).

A determinação da dureza de cálcio (D_{Ca}) foi efetuada por titulação volumétrica, com

emprego de solução aquosa de EDTA, contendo 0,010 ou 0,050 mol L⁻¹ desse sal, como titulante e utilizando purpurato de amônio (NH₄C₈H₄N₅O₆) como substância indicadora, segundo método 3500Ca D, descrito em Clesceri (1989).

A determinação de Cl⁻ foi efetuada por titulação volumétrica, pelo método de Mohr, com utilização de solução de AgNO₃ a 0,010 ou 0,100 mol·L⁻¹, como titulante e o K₂CrO₄ como indicador, conforme método 4500Cl⁻ B, descrito em Clesceri (1989).

Para o ensaio com corpo de prova foi utilizado uma de aço carbono, com massa específica igual a 7,85 g cm⁻³, com massa inicial igual a 11,0409 g e com área total exposta ao meio aquoso igual a 30,08 cm². O corpo de prova foi imerso na água contida na bacia do condensador evaporativo e mantido durante 15 dias, em exposição ao meio aquoso. Em seguida, o corpo de prova foi retirado e seco, tendo sido pesado antes e após os procedimentos de limpeza química (Dantas, 1988). As medidas de ganho e perda de massa realizadas no corpo de prova foram efetuadas na condição de máxima concentração do meio aquoso, com manutenção da válvula de descarga fechada, na bacia do condensador evaporativo. A taxa de corrosão foi avaliada por meio da expressão dada pela Equação 3, devidamente adaptada (Gentil, 2003):

$$\theta_e = \frac{\Delta m}{0,694 \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

θ_e – taxa de corrosão, em milésimos de polegada por ano (mpy);

Δm – perda de massa observada no corpo de prova, em mg;

ρ – massa específica do corpo de prova, em g cm⁻³;

S – área do corpo de prova exposta ao meio aquoso, em dm²;

Δt – tempo de exposição do corpo de prova, em dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises foram efetuadas em amostras da água de reposição e circulação do condensador evaporativo do SRAR, tendo estas

últimas sido coletadas em diferentes níveis de concentração da água circulante, como decorrência da variação da vazão de descarga executada, como mostrado na Tabela 1.

A Tabela 2 mostra os resultados analíticos de pH, alcalinidade, dureza de cálcio, cloreto e condutividade para a água de reposição e para as águas de circulação, sendo que os valores das alcalinidades de HCO_3^- e CO_3^{2-} foram calculados com utilização das equações 1 e 2.

Com base nos dados analíticos da Tabela 2 e considerando que o ciclo de concentração (x) de uma espécie é a razão entre sua concentração na água de circulação e na água de reposição, foi construída a Tabela 3 que mostra a variação dos ciclos de concentração de parâmetros importantes (alcalinidade total, dureza de cálcio, cloreto e condutividade) nas águas de circulação obtidas a partir de diferentes vazões de descarga.

Tabela 1. Água de circulação (AC) e vazão de descarga (D) empregada

Água de Circulação (AC)	Vazão de Descarga (D) (L min ⁻¹)
AC-1	1,00
AC-2	0,80
AC-3	0,50
AC-4	0,15
AC-5	0,00

A Figura 1 mostra a variação desses ciclos de concentração com a vazão de descarga executada na bacia da torre do condensador evaporativo.

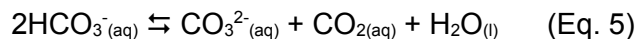
A conversão do HCO_3^- em CO_3^{2-} depende não apenas do pH, sendo significativamente influenciada pela temperatura do meio aquoso. Enquanto a alteração de pH provoca tão somente um deslocamento do equilíbrio $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, a variação de temperatura o produz por meio de modificação do valor da constante de equilíbrio, segundo a equação de Van't Hoff (Ebbing, 1998):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde K_2 e K_1 são as constantes de

equilíbrio para uma dada transformação, respectivamente, nas temperaturas termodinâmicas (Kelvin) T_2 e T_1 , ΔH° é a variação de entalpia da transformação, nas condições-padrão (25°C; 1,0 atm) e R é a constante do gás ideal ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Seja a reação de conversão do HCO_3^- em CO_3^{2-} e CO_2 , em meio aquoso, representada pela Equação 5:



Para essa reação, foram levantados os seguintes dados termodinâmicos (Atkins & Jones, 2001), constantes da Tabela 4:

Tabela 4. Dados termodinâmicos para a reação de conversão de HCO_3^- em CO_3^{2-} e CO_2 , em meio aquoso.

Espécie	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-677,1	-527,8
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-413,3	-386,0
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8	-237,1
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-692,0	-586,8

A variação de ΔH° da reação representada pela Equação 5 pode ser calculada, a partir das entalpias-padrão de formação, por meio da Equação 6.

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{aq})) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta H_f^\circ (\text{HCO}_3^-(\text{aq})) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\Delta H^\circ = (-677,1) + (-413,3) + (-285,8) - 2 \cdot (-692,0)$$

$$\Delta H^\circ = +7,8 \text{ kJ}$$

A variação de ΔG° da mesma reação pode ser obtida, a partir das energias livres-padrão de formação, por intermédio da Equação 7.

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ (\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) + \Delta G_f^\circ (\text{CO}_2(\text{aq})) + \Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta G_f^\circ (\text{HCO}_3^-(\text{aq})) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\Delta G^\circ = (-527,8) + (-386,0) + (-237,1) - 2 \cdot (-586,8)$$

$$\Delta G^\circ = +22,7 \text{ kJ}$$

A constante de equilíbrio (K^{298}) para a reação considerada, a 25°C, pode ser calculada por meio da Equação 8 (Ebbing, 1998).

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\ln K_{298} = - \frac{22,7 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = -9,17$$

$$K_{298} = 1,04 \cdot 10^{-4}$$

Assim, com base na Equação 4, é possível determinar o valor da constante de equilíbrio (K^{313}), a 40°C, ou seja: na temperatura da água da bacia do condensador evaporativo.

$$\ln \frac{K_{313}}{K_{298}} = - \frac{7,8 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln \frac{K_{313}}{1,04 \cdot 10^{-4}} = 0,15$$

$$K_{313} = 1,21 \cdot 10^{-4}$$

A expressão de K para a reação traduzida pela Equação 5, em termos de concentrações em mol L⁻¹, é:

$$K = \frac{[CO_3^{2-}(aq)] \cdot [CO_2(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

Considerando a condição de operação com descarga fechada, resultando na água de circulação AC-5, e que a concentração de bicarbonato (AT) acompanhasse a do Cl⁻, de acordo com o previsto pelo critério convencional adotado (Drew, 1979), segundo os dados da Tabela 5, tem-se:

$$c(HCO_3^-) = 21 \text{ ppm CaCO}_3 \cdot (420 \text{ ppm Cl}^- / 13 \text{ ppm Cl}^-)$$

$$c(HCO_3^-) = 678 \text{ ppm CaCO}_3$$

Procedendo a conversão de ppm CaCO₃ para mol L⁻¹, para essa concentração prevista de HCO₃⁻, tem-se:

$$[HCO_3^-(aq)]_{\text{prevista}} = [678 / (5,0 \cdot 10^4)] \text{ mol L}^{-1}$$

$$[HCO_3^-(aq)]_{\text{prevista}} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Entretanto, se for considerada a conversão de HCO₃⁻ em CO₃²⁻ e CO₂ (Equação 5), será válida a seguinte expressão, decorrente da Equação 9, para a condição de equilíbrio:

$$K = C \cdot \frac{[CO_2(aq)]}{(1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde C e 2C são, respectivamente, as concentrações de CO₃²⁻ presente no equilíbrio e de HCO₃⁻ convertido, expressas em mol L⁻¹.

O CO₂ presente no meio aquoso está em equilíbrio com o presente na atmosfera, segundo a expressão da lei de Henry dada pela Equação 11.

$$P(CO_2) = x(CO_2) \cdot H \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde P(CO_{2(g)}) é a pressão parcial do CO₂ na atmosfera, x(CO₂) é a fração molar do CO₂ no meio aquoso e H é a constante de Henry.

A pressão parcial do CO₂, na fase gasosa, pode ser calculada pelo produto da pressão atmosférica pela fração molar média do CO₂ na atmosfera, estimada em 375 ppm (mol de CO₂ / mol de ar), isto é: 3,75x10⁻⁴.

Assim, tem-se:

$$P(CO_{2(g)}) = 1,0 \text{ atm} \cdot 3,75 \cdot 10^{-4}$$

$$P(CO_{2(g)}) = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

Sendo a constante de Henry para a dissolução do CO₂ em água, a 40°C, igual a 2,33x10³ atm (Metcalf & Eddy, 1991), a fração molar do CO₂ na água pode ser determinada com emprego da Equação 11.

$$3,75 \cdot 10^{-4} = x(CO_2) \cdot (2,33 \cdot 10^3)$$

$$x(CO_2) = 1,61 \cdot 10^{-7}$$

Como o meio aquoso é uma solução diluída, a concentração do CO₂ pode ser facilmente estimada a partir de sua fração molar por mera conversão de unidades, admitindo uma massa específica da água igual a 1,0 kg L⁻¹:

$$[CO_{2(aq)}] = 1,61 \cdot 10^{-7} \text{ (mol CO}_2 \text{ / mol H}_2\text{O)} \cdot (1 \text{ mol H}_2\text{O} / 18 \text{ g H}_2\text{O)} \cdot (1000 \text{ g H}_2\text{O} / \text{L})$$

$$[CO_{2(aq)}] = 8,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo os valores da constante de equilíbrio (K^{313}) e da concentração de CO₂ ([CO_{2(aq)}]) na Equação 10, tem-se:

$$1,21 \cdot 10^{-4} = C \cdot (8,94 \cdot 10^{-6}) / (1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)^2$$

$$C / (1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)^2 = 13,5$$

$$C^2 - 3,21 \cdot 10^{-2} C + 4,63 \cdot 10^{-5} = 0 \quad (\text{Eq. 12})$$

A solução da Equação 12 apresenta como única raiz compatível:

$$C = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Logo, as concentrações de HCO₃⁻ e CO₃²⁻ presentes no equilíbrio seriam:

$$[HCO_3^-(aq)] = (1,36 \cdot 10^{-2} - 2C)$$

$$[HCO_3^-(aq)] = (1,36 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 1,50 \cdot 10^{-3})$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})} = 1,06 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{(\text{aq})} = C$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{(\text{aq})} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, as concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-} presentes no equilíbrio e expressas em ppm CaCO_3 seriam:

$$c(\text{HCO}_3^-) = 1,06 \times 10^{-2} \cdot 5,0 \times 10^4 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = 530 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 1,50 \times 10^{-3} \cdot 1,00 \times 10^5 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 150 \text{ ppm CaCO}_3$$

Onde o fator de conversão de unidades de mol L^{-1} para ppm CaCO_3 é o produto dos seguintes fatores: 103 mg g^{-1} , massa molar da espécie considerada (g mol^{-1}), relação entre os equivalentes-grama (equivalente-grama do CaCO_3 / equivalente-grama da espécie considerada) (Roques, 1995).

Os valores teoricamente obtidos para as concentrações de HCO_3^- (530 ppm CaCO_3) e CO_3^{2-} (150 ppm CaCO_3) são aproximadamente três vezes maiores que os dos resultados analíticos referentes à água de circulação (AC-5) do SRAR operando com a descarga fechada.

Essa divergência de resultados está relacionada, sobretudo, com um fato extremamente relevante: a ocorrência de formação de CaCO_3 sólido e em solução supersaturada, removendo o íon CO_3^{2-} da solução e, conseqüentemente, implicando deslocamento da reação, traduzida pela Equação 5, no sentido de uma maior conversão do HCO_3^- em CO_2 e CO_3^{2-} , sendo este último continuamente retirado da solução devido à reação com íon Ca^{2+} .

A formação de CaCO_3 fica evidenciada pela constatação, com base nos resultados obtidos, de que o produto das concentrações CO_3^{2-} e Ca^{2+} , no meio aquoso, supera a constante de produto de solubilidade (K_{ps}) do CaCO_3 , como demonstrado a seguir para a água de circulação AC-5.

$$K_{ps}(\text{CaCO}_3) = 3,3 \times 10^{-9} \quad (\text{Clesceri, 1989}), \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 44 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (44 / 1,0 \times 10^5) \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 480 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = (480 / 1,0 \times 10^5) \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \times 10^{-3} \cdot 4,4 \times 10^{-4}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 2,1 \times 10^{-6}$$

$$2,1 \times 10^{-6} > 3,3 \times 10^{-9} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > K_{ps}$$

É importante observar que, mesmo na condição menos drástica de concentração da água de circulação, como em AC-1 (com o sistema operando com vazão de descarga igual a $1,0 \text{ L min}^{-1}$), o produto de solubilidade é superado, de acordo com os resultados analíticos obtidos:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 6,0 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 64 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 3,8 \times 10^{-8}$$

$$3,8 \times 10^{-8} > 3,3 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] > K_{ps}$$

Portanto, mesmo com o sistema operando com ciclo de concentração igual a 2,6 (em relação ao Cl⁻), como no caso da água de circulação AC-1, a tendência incrustante em relação ao CaCO_3 se faz sentir, contrariando o cálculo teórico, baseado no índice de Puckorius, e que indicava ciclo de concentração igual a 7,0 como uma boa condição de operação do sistema, conforme mostrado na Tabela 5.

A formação de depósito de CaCO_3 é confirmada pela necessidade relatada de limpezas freqüentes nos bicos dos borrifadores de água, sendo importante salientar que a tendência à formação desse tipo de deposição não é uma característica específica dos SRAR com condensadores evaporativos, podendo ocorrer ao longo de sistemas dotados de torres de resfriamento, onde a água de circulação entra em contato com superfícies metálicas em temperaturas elevadas, como é comum em trocadores de calor.

Como decorrência das reações envolvendo HCO_3^- e Ca^{2+} presentes na água, estes não são uma boa referência para se medir o ciclo de concentração em um SRAR.

O Cl⁻, por não apresentar reações de

precipitação, é uma excelente opção para a avaliação do ciclo de concentração com que o sistema está operando. Apenas quando houver cloração da água, como nas adições de solução de ClO_2^- , deverá ser dado o devido desconto pela introdução de Cl^- presente nessas soluções, embora essa contribuição para o aumento do teor de Cl^- na água do sistema seja normalmente pequena.

Considerando o ciclo de concentração de Cl^- (x) e o correspondente valor da vazão de descarga efetuada no sistema (D) é possível se fazer uma estimativa da perda por vaporização (E) e das perdas de fase líquida do sistema (L_0) com descarga fechada, isto é: da soma das perdas por arraste de gotículas (A) com as outras perdas (P).

Com base na equação que envolve as perdas por evaporação, arraste e ciclo de concentração, tem-se:

$$D = \frac{E}{x - 1} - A - P$$

$$D = \frac{E}{x - 1} - L_0 \quad (\text{Eq. 13})$$

Utilizando a Equação 13 para as duas condições extremas de operação avaliadas (águas de circulação AC-5 e AC-1), obtidas com vazão de descarga nula ($D = 0$) e igual a $1,0 \text{ L min}^{-1}$, e considerando os respectivos ciclos de concentração em relação ao íon cloreto, dados na Tabela 5, tem-se:

$$\text{Água AC-5: } 0 = [E/(32,3 - 1)] - L_0 \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\text{Água AC-1: } 1,0 = [E/(2,6 - 1)] - L_0 \quad (\text{Eq. 15})$$

A solução para o sistema formado pelas Equações 14 e 15 fornece os seguintes resultados:

$$E = 1,7 \text{ L min}^{-1} ; \quad L_0 = 0,054 \text{ L min}^{-1}$$

A substituição dos valores calculados, com apoio das Equações 14 e 15, das perdas por vaporização (E) e de fase líquida (L_0), na Equação 13 aplicada às águas AC-2, AC-3 e AC-4, levando em conta seus respectivos ciclos de concentração, em relação ao Cl^- , reproduz com boa aproximação as vazões de descarga executadas, conforme mostrado a seguir.

Água AC-2:

$$D = [1,7/(2,9 - 1)] - 0,054 = 0,84 \text{ L min}^{-1}$$

Água AC-3:

$$D = [1,7/(4,0 - 1)] - 0,054 = 0,51 \text{ L min}^{-1}$$

Água AC-4:

$$D = [1,7/(9,2 - 1)] - 0,054 = 0,15 \text{ L min}^{-1}$$

Merece ser considerado que o SRAR utilizado nos testes atende a um sistema de ar condicionado central que não opera continuamente, funcionando cerca de dez a doze horas por dia e apenas nos dias úteis da semana. Portanto, a vazão de perda por vaporização no condensador evaporativo, estimada em $1,7 \text{ L min}^{-1}$, precisa ser corrigida, devendo ser multiplicada por um fator de operação determinado pela relação entre o total de horas da semana (168 horas) e o total de horas de funcionamento do sistema de ar condicionado na semana, estimado em cerca de 60 horas. Multiplicando-se a vazão de $1,7 \text{ L min}^{-1}$ pelo fator (168/60) obtém-se uma vazão de perda por vaporização corrigida de $4,8 \text{ L min}^{-1}$, que seria a ocorrida se o SRAR funcionasse ininterruptamente com sua carga térmica operacional. Esta vazão corrigida ($4,8 \text{ L min}^{-1}$) corresponde a um sistema de refrigeração de ar com carga térmica igual a 38 TR, enquadrada no intervalo previsto, entre 15 e 45 toneladas de refrigeração, para cobertura de uma área de 680 m^2 de escritórios (Creder, 1985). O valor encontrado, superior ao médio (25 TR), é compatível com o ambiente das salas, cuja altura é superior a 3,5 metros.

Com adoção do mesmo critério utilizado para a correção da perda por evaporação, a vazão de perda de fase líquida, com descarga fechada, seria igual a:

$$0,054 \text{ L min}^{-1} \cdot (168/60) = 0,15 \text{ L min}^{-1}$$

Como a vazão da bomba de circulação, para um sistema com 38 TR, é de aproximadamente 140 L min^{-1} , o percentual de perda de fase líquida, devido principalmente ao arraste de gotículas, seria:

$$f_A = 0,15/140 = 1,1 \times 10^{-3} = 0,11\%$$

O valor encontrado é compatível com o previsto para o fator de perda por arraste de gotículas em sistemas herméticos ($5,0 \times 10^{-4} < f_A < 1,5 \times 10^{-3}$), como no caso de um condensador evaporativo.

Portanto, os resultados referentes às perdas do sistema, obtidos exclusivamente com

o conhecimento das vazões de descarga e das análises de águas, estão coerentes com a carga térmica esperada (15 a 45 TR) para uma área atendida de 680 m².

O corpo de prova retangular de aço carbono, colocado no meio aquoso da bacia do condensador evaporativo, foi retirado após 15 dias de exposição ao meio (água de circulação). Por meio de simples inspeção visual, não foi possível observar o desenvolvimento de processo corrosivo uniforme, nem a formação de depósito.

Entretanto, foi constatada corrosão localizada com formação de depósito de Fe₂O₃.xH₂O, restrita a uma pequena área junto a um dos lados maiores do corpo retangular. A remoção do depósito revelou, abaixo deste e após limpeza mecânica, um novo depósito negro aderente e de pouca espessura, solúvel na solução de HCl inibido, empregada na limpeza química do corpo de prova.

Os dados obtidos foram os seguintes:

M₀ do corpo de prova = 11,0409 g

Área exposta ao meio aquoso = 0,3008 dm²

M_f do corpo de prova após secagem = 11,0474 g

M_f do corpo de prova após limpeza mecânica = 11,0330 g

M_f do corpo de prova após limpeza química = 11,0309 g

Perda de massa após limpeza química = 0,0100 g ou 10,0 mg

Taxa de corrosão (calculada com base na Equação 45) = 0,41 mpy

O objetivo principal do ensaio foi o de constatar a tendência não-corrosiva do meio na condição de concentração máxima da água de circulação, obtida com a válvula de descarga da bacia do condensador evaporativo mantida fechada.

Com efeito, a taxa de corrosão observada, igual a 0,41 mpy, é inferior ao valor máximo normalmente recomendado para o aço carbono (1,0 mpy), cabendo notar que a ocorrência de processo corrosivo localizado, verificado em uma das bordas do corpo de prova, pode ter contribuído para a perda de massa medida. Assim, a taxa de corrosão uniforme real apresentaria um valor bem inferior a 0,41 mpy,

podendo ser até mesmo desprezada (Nace, 1979).

As análises das águas de circulação, mostrando as sensíveis diminuições das concentrações dos íons HCO₃⁻ e Ca²⁺, em relação ao ciclo de concentração de Cl⁻ correspondente, a presença de íon CO₃²⁻ e o K_{ps} do CaCO₃ sendo superada pelo produto das concentrações dos íons Ca²⁺ e CO₃²⁻, mesmo nos níveis de concentração mais baixos, são evidências suficientes para comprovação da tendência incrustante em relação ao CaCO₃.

Para observação de deposição calcária, seria recomendado um tempo de exposição maior, da ordem de sessenta dias, e o emprego de corpo de prova de linha, onde a água flui paralelamente em relação à superfície retangular do corpo, e não a utilização de um corpo de prova de bacia.

Finalmente, cumpre observar que a corrosão localizada e restrita a uma estreita faixa situada em um dos lados maiores da superfície retangular, por apresentar espessa formação de óxido férrico e, abaixo desta, uma formação negra solúvel no HCl, mostra fortes indícios de origem microbiana. Na ausência de um adequado tratamento microbiocida, é comum o desenvolvimento de colônias de bactérias ferro-oxidantes capazes de converter ferro (II) em ferro (III) gerando abundantes formações de óxido férrico ocorrendo, embaixo delas e em ambiente anaeróbio, a proliferação de bactérias sulfato-redutoras capazes de produzir corrosão microbiologicamente induzida no aço carbono, acompanhada da formação de depósito negro de sulfeto ferroso.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos nos ensaios de campo realizados em um sistema de resfriamento aberto com recirculação (SRAR), em condições operacionais reais, confirmam que as concentrações do íon bicarbonato (HCO₃⁻) variam de forma diferente, em relação às de outras espécies solúveis e não voláteis como o Cl⁻, justamente pela suscetibilidade da conversão do HCO₃⁻, motivada não apenas pelas reações químicas convencionalmente consideradas para cálculo do pH de saturação.

As variações de temperatura observadas não são específicas para um SRAR com

condensador evaporativo. Em sistemas, dotados de torres de resfriamento, é freqüente o envolvimento de trocadores de calor com elevadas temperaturas de película, fazendo com que a água assuma diferentes níveis de temperatura, desde sua saída da bacia da torre até seu retorno ao trocador de calor evaporativo.

Caso adotado o método tradicionalmente empregado, deveriam ser considerados diferentes índices de estabilidade ao longo do sistema e não apenas um único índice, tido como ideal e capaz de balizar o tratamento para todo o sistema.

Um procedimento similar poderia ser adaptado para o tratamento de águas em sistemas de resfriamento, determinando ciclos referentes às concentrações de alcalinidade, sílica, sulfato de cálcio e sólidos em suspensão, além do ciclo teórico (calculado a partir do balanço material com descarga fechada), como parâmetros limitantes.

Alguns desses ciclos poderiam ser aumentados, no caso de um SRAR. O ciclo de alcalinidade poderia ser modificado com acidificação controlada do meio e o de sólidos em suspensão com o emprego de filtração lateral.

Esse novo procedimento não inviabiliza o emprego de uma tecnologia mais limpa, desde que os produtos químicos de tratamento sejam criteriosamente selecionados, pois o sistema estaria operando com ciclo elevado, reduzindo o consumo de água de reposição e de produtos utilizados no condicionamento da água.

Fica evidente, diante dos detalhes que devem ser considerados no tratamento de água de um SRAR, que a qualidade da água de reposição desses sistemas requer condições específicas, exigindo, algumas vezes, tratamento prévio da água proveniente da estação de tratamento da empresa. Portanto, devem ser vistas com extremo cuidado as tentativas, atualmente muito em voga, de se cogitar no emprego de reúso de água de diversas procedências, ainda que parcial, mas sem tratamento prévio, como possível reposição em um SRAR.

O aproveitamento de águas das chuvas e uma reciclagem, mesmo que fosse parcial, das perdas por evaporação poderiam servir como possíveis temas para teses ou dissertações a

serem desenvolvidos em trabalhos futuros.

No presente trabalho, procurou-se demonstrar que a metodologia normalmente empregada como base para o emprego de uma tecnologia mais limpa no tratamento de águas em um SRAR tem alcance limitado e merece ser revista, podendo muitas vezes conduzir a situações que contrariam sua própria filosofia, exigindo a utilização de maiores quantidades de produtos químicos para consecução dos objetivos de um condicionamento adequado da água de circulação.

REFERÊNCIAS

1. Atkins, P.; Jones, L. Princípios de Química. Porto Alegre: Bookman, **2001**. 914 p.
2. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Trussel R.R. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17 ed. Washington: American Public Health Association, **1989**. 1391 p.
3. Pereira, C.A.; Corrêa, S.M. Tratamento de água em sistemas abertos de resfriamento com recirculação. Tche Química 17, **2012**.
4. Creder, H. Instalações de Ar Condicionado. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, **1985**. 298 p.
5. Dantas, E. Tratamento de Água de Refrigeração e Caldeiras. Rio de Janeiro: JO/Ecolab, **1988**. 303 p.
6. Drew Produtos Químicos, Princípios de Tratamento de Águas Industriais. São Paulo: Drew Produtos Químicos, **1979**. 331 p.
7. Ebbing, D.B. Química Geral. vol. II. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, **1998**. 576 p.
8. Gentil, V. Corrosão. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, **2003**. 341 p.
9. National Association of Corrosion Engineers. NACE Basic Corrosion Course. 10 ed. Houston: NACE, **1979**. 629 p.
10. Roques, H. Chemical Water Treatment – Principles and Practice. New York. VHC, **1996**. 620 p.

Tabela 2. Variação de diferentes parâmetros nas águas de reposição (R) e circulação (AC)

Parâmetro	R	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5
pH	7,13	7,90	8,12	8,25	8,40	8,60
Alcalinidade Total (ppm CaCO ₃)	21	57	60	78	182	214
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻) (ppm CaCO ₃)	21	51	53	67	154	170
Alcalinidade (CO ₃ ²⁻) (ppm CaCO ₃)	0,0	6	7	11	28	44
Dureza (Ca ²⁺) (ppm CaCO ₃)	25	64	72	88	220	480
Cloreto (ppm Cl ⁻)	13	34	38	52	120	420
Condutividade (µS cm ⁻¹)	100	270	310	440	1300	3500

Tabela 3. Ciclos de concentração (x) de parâmetros para diferentes vazões de descarga.

Parâmetro	x1 (AC-1)	x2 (AC-2)	x3 (AC-3)	x4 (AC-4)	x5 (AC-5)
Alcalinidade Total	2,7	2,9	3,7	8,7	10,2
Dureza (Ca ²⁺)	2,6	2,9	3,5	8,8	19,2
Cloreto	2,6	2,9	4,0	9,2	32,3
Condutividade	2,7	3,1	4,4	13,0	35,0

Tabela 5. Variação do índice de Puckorius com o ciclo de concentração

Ciclo	2	3	4	5	6	7
Bicarbonato (ppm CaCO ₃)	42	63	84	105	126	147
Cálcio (ppm CaCO ₃)	50	75	100	125	150	175
Índice de Puckorius	9,6	8,7	8,0	7,4	7,0	6,6

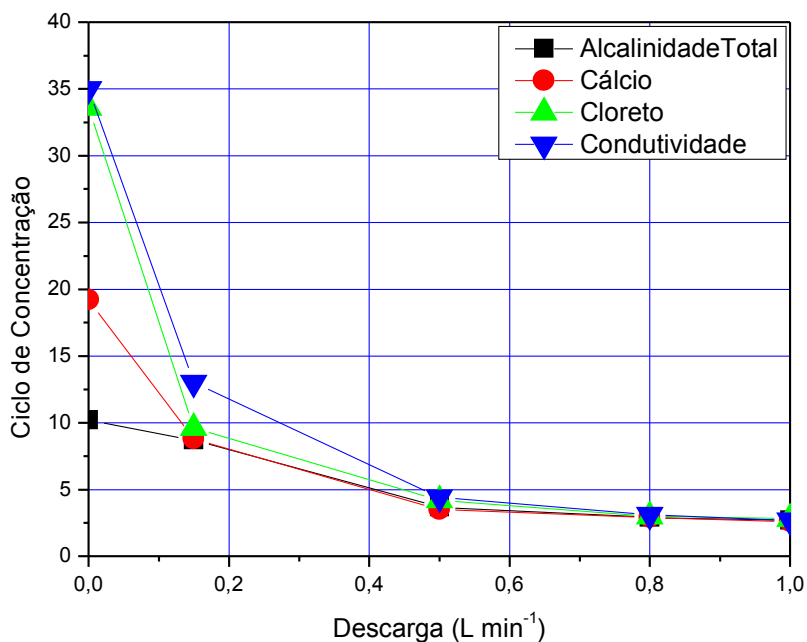
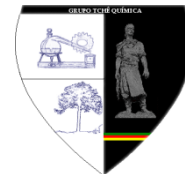


Figura 1. Variação do ciclo de concentração com a vazão de descarga



COMPORTAMENTO TÉRMICO DO PARACETAMOL E DOS MEDICAMENTOS DE REFERÊNCIA, GENÉRICO E SIMILAR

THERMAL BEHAVIOR OF PARACETAMOL AND TABLETS OF REFERENCE, GENÉRIC AND SIMILAR

MORAIS, Francisca Edivânia¹; CABRAL, Sheila Pricila Marques¹; ARAUJO, Eliane Gonçalves¹, MARTINEZ-HUITLE, Carlos Alberto¹; FERNANDES, Nedja Suely¹.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química,
Av. Senador Salgado Filho 3.000, Campus Universitário, CEP: 59078-970

* Autor correspondente

* e-mail: nedja@ufrnet.br

Received 27 September 2011; received in revised form 08 December 2011; accepted 21 December 2011

RESUMO

O presente estudo utilizou as técnicas termoanalíticas (TG, DTG, DTA e DSC) para avaliar o comportamento térmico de comprimidos contendo paracetamol comercializados como referência, genérico e similar. As amostras foram também caracterizadas por IV, DRX e MEV. As curvas TG/DTG mostraram comportamentos semelhantes indicando uma baixa influência dos excipientes presentes nas formulações farmacêuticas. As curvas DTA e DSC apresentaram um pico endotérmico entre aproximadamente 165,0 e 195,0 °C característico da fusão do paracetamol em todas as amostras. Os difratogramas de raios X mostraram similaridades e caracterizaram os compostos como cristalinos. As micrografias indicaram heterogeneidade no tamanho das partículas.

Palavras-chave: *Paracetamol, análise térmica, decomposição térmica, fármacos*

ABSTRACT

The present study utilized the thermoanalytical techniques (TG, DTG, DTA and DSC) to evaluate the thermal behavior of tablets containing paracetamol and marketed as reference, generic and similar. The samples were also characterized by IR, X-ray diffraction and SEM. The TG/DTG curves presented similar behaviour indicating a low influence of the excipients present in pharmaceutical formulations. The DTA and DSC curves showed an endothermic peak between about 165.0 and 195.0 °C characteristic of melting of paracetamol in all samples. The X-ray diffraction patterns showed similarities and characterized the compounds as crystallines. The micrographs indicated heterogeneity in particle size.

Keywords: *Paracetamol, thermal analysis, thermal decomposition, drugs*

INTRODUÇÃO

No Brasil, cabe ao estado a responsabilidade sobre formulação e execução de políticas econômicas e sociais que visem, entre outros, estabelecerem condições que assegurem acesso universal às ações e serviços para promoção, proteção e recuperação da saúde. Neste contexto, insere-se a política nacional de medicamentos, cujo objetivo é garantir o acesso da população aos medicamentos considerados essenciais, bem como a sua necessária segurança, qualidade e eficácia dos considerados essenciais (Brasil, 1998).

Dentre as estratégias para a promoção do acesso a medicamentos, encontra-se a política de medicamentos genéricos e similares. Esses medicamentos geralmente são mais baratos que os de referência devido em grande parte ao fato de não recaírem principalmente sobre o genérico, os custos relativos ao desenvolvimento da nova molécula e dos estudos clínicos necessários (Brasil, 2003). Outro fator que contribui para um menor custo é o menor investimento em propaganda para tornar a marca conhecida.

O paracetamol (*N*-(4-hidroxifenil)acetamida), Figura 1 está entre os fármacos mais consumidos no mundo. É também conhecido como acetaminofeno, possui efeito analgésico e antipirético similares aos da aspirina, apresentando a vantagem de não irritar a mucosa gastrointestinal (Sena *et al.*, 2007). Pode apresentar três diferentes formas polimórficas conhecidas como formas I, II, III. A forma I é comercialmente disponível, pois é estável a temperatura e pressão ambiente, possui estrutura cristalina monoclinica e solubilidade em água (Giordano *et al.*, 2002).

O presente estudo tem como objetivo avaliar o comportamento térmico do paracetamol e dos medicamentos de referência, similar e genérico, comercializados na forma de comprimidos utilizando a Termogravimetria -TG, Termogravimetria Derivada - DTG, Análise Térmica Diferencial - DTA e a Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC (Giolito, 1988).

A aplicação de métodos térmicos de análises em especial o DSC e a TG/DTG tem sido amplamente utilizados no estudo de caracterização, desenvolvimento e controle de qualidade de produtos farmacêuticos (Rodrigues, 2005, p.383). Em estudos de pré-formulações é

possível obter informações sobre potenciais incompatibilidades físicas ou químicas entre um ingrediente ativo e os chamados "inertes" excipientes. Informações adicionais sobre os efeitos do armazenamento em temperaturas elevadas também podem ser obtidas. Estas reações podem ou não levar a inativação do ingrediente ativo na formulação. Vários estudos já foram feitos neste domínio (Araújo, 2003).

A aplicação da análise térmica a indústria farmacêutica no Brasil cresce significativamente a cada ano. Poucos trabalhos foram publicados na literatura contendo dados de análise térmica para medicamentos genéricos, similares, de referência e princípio ativo em estudo comparativo. Esse fato motiva o desenvolvimento de uma investigação científica envolvendo vários aspectos, como estabilidade térmica desses fármacos e compatibilidade fármaco/excipiente.

Desta forma as técnicas termoanalíticas têm mostrado inúmeras vantagens para se estudar algumas interações entre os princípios ativos e os excipientes, realizar estudo da cinética de degradação e estabilidade de formas farmacêuticas, tempo de meia vida entre outras aplicações, por serem rápidas e precisas, sendo um fator indispensável para a indústria farmacêutica (Wendlandt, 1986). As técnicas modernas de análises térmicas apresentam como vantagem a habilidade em fornecer informações detalhadas sobre as propriedades físicas e químicas de uma substância. Estas são técnicas usadas extensamente nas ciências farmacêuticas para a caracterização de drogas e de excipientes. A robustez e sensibilidade da instrumentação, a introdução da automatização e de *software* de confiança de acordo com as necessidades das indústrias alargou consideravelmente as áreas de aplicações dessas técnicas nos anos 90. (Clas; Dalton; Hancock, 1999, Giron, 2002, Araújo *et al.*, 2003).

Giordano *et al* (2002) fizeram um estudo térmico de misturas binárias de paracetamol e excipientes poliméricos. Eles utilizaram misturas na proporção de 50 a 90% de massa da droga e submeteram a um sistema de aquecimento e resfriamento numa faixa de 35 a 180°C utilizando DSC. Eles relataram que o DSC é uma das primeiras técnicas analíticas a ser escolhida quando se pretende estudar a compatibilidade entre componentes de formulações

farmacêuticas. As medidas de DSC permitiram uma análise rápida do desempenho dos excipientes.

DESENVOLVIMENTO

Os medicamentos foram adquiridos nas farmácias locais e analisados após pesagem, maceração e armazenamento em dessecador (Tabela 1). A amostra do princípio ativo paracetamol foi fornecida pela IQUEGO (Laboratório farmacêutico do estado do Goiás).

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos princípios ativos e dos medicamentos foram obtidos em equipamento de marca Nexus FT-IR 470 Thermo Nicolet, na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr.

As curvas TG/DTG e DTA para o estudo do comportamento térmico dos medicamentos foram obtidas nas termobalanças DTG 60 e TGA-50 da Shimadzu na faixa de temperatura entre 25 e 900°C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando cadinho de α - alumina e massa das amostras em torno de 6 mg. Antes das análises foram obtidas curvas de um branco para avaliar a linha base do sistema e verificou-se a calibração do instrumento empregando-se uma amostra de oxalato de cálcio monohidratado conforme norma da ASTM (E1582-043).

As curvas DSC foram obtidas mediante o emprego de uma célula calorimétrica, modelo DSC-50 da Shimadzu sob atmosférica dinâmica de nitrogênio $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a 500°C, em cadinho de alumínio com massa de amostra em torno de 1mg. Inicialmente foram obtidas curvas de um branco para avaliar a linha base do sistema. A célula DSC foi calibrada empregando como padrão o metal índio ($T_{\text{fusão}} = 156,16^\circ\text{C}$; $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,7\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) com pureza de 99,99%.

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-600, com tubo de cobre, 30 KV de potência e corrente de 30 mA, na faixa de 5 a 80 (2θ), usando o método de DRX em pó.

As micrografias das amostras foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de

Varredura, modelo Philips XL-30 nas seguintes condições instrumentais: voltagem 20,0V e diâmetro do feixe 4,0 (aumento de acordo com a necessidade de cada amostra). As amostras foram fixadas utilizando cola prata e as imagens foram processadas no software (*X'pert HighScore*) do equipamento Philips XL-30-ESEM.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Na Figura 2 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho referentes às amostras do paracetamol (princípio ativo) e dos medicamentos de referência, genérico e similar, respectivamente. É possível observar, que em geral os espectros são muito semelhantes, no entanto, observam-se diferenças nas intensidades das bandas, como também deslocamentos para as amostras dos medicamentos em relação ao princípio ativo devido à presença dos excipientes.

Bandas do princípio ativo e dos medicamentos são observadas em 3328, 3323 e 3329 cm^{-1} referentes aos estiramentos OH e NH, sendo que nos medicamentos ela se apresenta de forma menos intensa. Em 3100, 3030, 3095 e 3090 cm^{-1} são observadas as bandas atribuídas à deformação axial CH de aromáticos nas amostras do princípio ativo, referência, genérico e similar, respectivamente.

A absorção referente ao estiramento C=O do grupo amida ocorre em 1657, 1657, 1663 e 1653, respectivamente para o princípio ativo, referência, genérico e similar. Na região de caracterização de vibração do anel aromático foram encontradas bandas em: 1565 1559, 1561 e 1560 cm^{-1} , respectivamente (ROSSI. *et al.*, 2003 Silverstein, Webster, Kiemle, 2007).

As bandas referentes à deformação angular δCH_3 de amida ocorreu em 1368, 1362 1363 e 1363 cm^{-1} respectivamente, para o princípio ativo, referência, genérico e similar

A absorção referente à deformação δ CNH foi visualizada em 1233 cm^{-1} para o princípio ativo e para os medicamentos de referência, genérico e similar ocorreram em 1252, 1220 e 1226 cm^{-1} , respectivamente (Burgina *et al.*, 2004).

As curvas TG/DTG do paracetamol e dos medicamentos visualizadas na Figura 3

apresentam similaridades no comportamento térmico com elevada reprodutibilidade. Isso se deve provavelmente à maior proporção de princípio ativo presente nas formas farmacêuticas, sendo 92,2; 87,4 e 89,7% para os medicamentos de referência, genérico e similar, respectivamente, minimizando a influência dos excipientes na decomposição térmica. Os resultados mostraram curvas sobrepostas com intervalos de temperaturas muito próximos em cada evento das curvas TG/DTG.

As amostras não apresentaram perdas de massa relacionadas à desidratação e não formaram resíduos, indicando que a decomposição térmica foi completa.

A curva TG do princípio ativo mostrou-se estável até 181,0°C, em seguida ocorrem duas perdas de massa, sendo a primeira no intervalo de 181,0 a 364,0°C com $\Delta m = 90,0\%$ e a segunda perda de massa de 364,0 a 813,3°C com $\Delta m = 9,1\%$. A curva DTG confirma estes resultados, mostrando um pico de máximo em 307,0°C referente à primeira perda de massa. No entanto, a segunda perda de massa não apresenta pico na curva DTG, uma vez que o evento ocorre provavelmente a uma velocidade constante.

Na curva TG da amostra do medicamento de referência observa-se uma estabilidade até 179,8°C, com dois eventos de perdas de massa na seqüência. O primeiro ocorreu no intervalo de 179,8 a 362,5 °C com $\Delta m = 92,0\%$ e o segundo entre 362,5 a 870,7°C com $\Delta m = 7,3\%$.

Para a amostra do medicamento genérico, a curva TG manteve-se estável até 177,9°C e em seguida também apresentou duas perdas de massa. A primeira ocorreu de 177,9 a 347,9°C com $\Delta m = 90,0\%$ e a segunda de 347,9 a 839,6°C com $\Delta m = 9,1\%$.

O medicamento similar apresentou estabilidade térmica até 178,5°C apresentado em seguida sua primeira perda de massa até 352,5 °C com $\Delta m = 91,6\%$ e um segundo evento de perda de massa entre 352,5 e 841,9°C com $\Delta m = 8,4\%$.

As curvas DTG para todas as amostras apresentam apenas um pico relacionado ao primeiro evento de perda de massa visualizado nas curvas termogravimétricas.

As curvas DTA do princípio ativo e dos

medicamentos apresentadas na Figura 4 mostram um evento endotérmico na região de 165,0 a 195,0°C com $T_{pico} = 173,0^\circ C$ que de acordo com Medeiros *et al*, (2007) corresponde a fusão do paracetamol. O segundo evento observado, também endotérmico entre 233,0 e 340,0°C com T_{pico} em 309,3, 310,6, 310,1 e 309,9°C referente ao paracetamol, referência, genérico e similar respectivamente, foi atribuído a evaporação do princípio ativo.

As curvas DSC, Figura 5 está em acordo com os resultados encontrados nas curvas TG e DTA, mostrando que não ocorre evento de desidratação. Essas curvas mostraram que o evento de fusão do fármaco ocorreu na região de 157,0 a 181,9°C com $T_{pico} = 168,4, 168,1, 167,7$ e $168,2^\circ C$ para o princípio ativo e os medicamentos de referência, genérico e similar respectivamente, concordante com Qi *et al*, (2008) e a Farmacopéia Brasileira (1996). O segundo evento endotérmico observado nas curvas DSC para todas as amostras foi atribuído a evaporação do princípio ativo.

As curvas DSC apresentaram de forma reprodutível o evento de fusão do princípio ativo indicando uma alta pureza e confirmando que os excipientes influenciam no comportamento térmico do fármaco.

Para o medicamento genérico é observado um terceiro evento endotérmico ($T_{pico}=309,1^\circ C$) provavelmente relacionado à decomposição dos excipientes presentes na formulação do medicamento.

A Figura 6 mostra os difratogramas de raios – X do paracetamol e dos demais medicamentos indicando a formação de estrutura cristalina. Os valores de 2θ mais intensos para os picos do paracetamol são: 11,8, 15,3, 18,2, 23,4, 24,2 e 26,4 e caracterizam fortemente a presença do paracetamol em todos os medicamentos avaliados. Considerando o elevado percentual do princípio ativo nas formas farmacêuticas correspondendo a 92,2; 87,4 e 89,7% para as amostras de referência, genérico e similar, respectivamente, observa-se uma elevada semelhança entre os difratogramas, indicando nesse caso, uma menor influência dos excipientes.

Os difratogramas de raios – X também apresentaram de forma reprodutível os picos indicativos do paracetamol presente nos medica-

mentos com uma intensidade indicando uma elevada pureza e menor influência dos excipientes.

Na Figura 7 observam-se as características morfológicas do paracetamol e das demais formas farmacêuticas. As micrografias mostram que a amostra de paracetamol apresenta um agregado de partículas da ordem de 150µm não sendo observado indício de cristalinidade, embora o difratograma de raios-X do paracetamol tenha apresentado picos indicativos de estrutura cristalina. O medicamento genérico apresenta uma distribuição uniforme no tamanho das partículas $\leq 25\mu\text{m}$. Para os medicamentos de referência e similar observam-se uma distribuição heterogênea nas partículas e nos agregados.

Os resultados indicam que todas as amostras dos medicamentos analisados apresentam características similares mostrando uma garantia da presença do paracetamol e pouca influência dos excipientes utilizados na formulação farmacêutica.

REFERÊNCIAS

1. Araújo, A. A. S., Storpirts, I., Mercuri, L. P., Carvalho, F. M. S., Filho, M. S., Matos, J. R. Thermal analysis of the antiretroviral zidovudine (AZT) and evaluation of the compatibility with excipients used in solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutical Medicine**, v. 260, n. 2, p. 303-314, 2003.
2. ASTM E1582-043. Standard Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry, USA, 2003.
3. BRASIL. Agência nacional de vigilância sanitária. **Lei nº 9.787, de 10 de fevereiro de 1999**. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/leis/9787_99.htm. Acesso em 06 Abr 2011.
4. **Medicamentos genéricos 2003**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/medicamentos> Acesso: 14 de Out. 2010.
5. **Medicamentos**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/medicamentos>. Acesso em: 20 Jan. 2011.
6. Ministério da saúde. Agência nacional de vigilância sanitária. **Resolução - RDC nº 134, de 29 de maio de 2003(*)** Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/rdc/134_03rdc.htm. Acesso em: 05 abr 2010.
7. **Genéricos - referência - similares**. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/saude/visualizar_texto.cfm?idtxt=33014&janela=1. Acesso em: 05 mar. 2010.
8. **Portaria n. 3916, de 30 de outubro de 1998**. Disponível em: http://www.mp.ro.gov.br/c/document_library/get_file?p_id=42535&folderId=41928&name=DLFE-32699.pdf Acesso em 05 abr 2011.
9. Burgina, E. B., Baltakhinov, V.P., Boldyreva, E. V., Shakhtschneider, T. P. IR Spectra of Paracetamol and Phenacetin. 1. Theoretical and Experimental Studies. **Journal of Structural Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 64-73, 2004.
10. Clas, S-D.; Dalton, C.R.; Hancock, B. Differential scanning calorimetry: applications in drug development. **Pharmaceutical Science e Technology Today, Cambridge**, V. 2, n. 8, p. 311 – 320, 1999.
11. Farmacopeia Brasileira. 4. ed. São Paulo : Ed. Atheneu Editora São Paulo, 1996. Part. 2, Fasc. 1.
12. Giolito, I. Ionashiro, M.; A nomenclatura em análise térmica – parte II. **Cerâmica**, 34, (225), 163 – 164, 1988.
13. Giordano, F., Rossi, A., Bettinil, R., Savio, A., Gazzaniga, A., Novak, C. Thermal Behavior of Paracetamol-Polymeric Excipients Mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 68, n. 2, p. 575-590, 2002.
14. Qi, S., Gryczke, A., Belton, P., Craig, D. Q. M. Characterisation of solid dispersions of paracetamol and EUDRAGIT® E prepared by hot-melt extrusion using thermal, microtherm-

al and spectroscopic analysis. **International Journal of Pharmaceutical Medicine**, v. 354, n. 1-2, p. 158-167, 2007.

15. Medeiros, A. F. D., Santos, A. F. O., Souza, F. S., Procópio, J. V. V., Pinto, M. F., Macêdo, R. O. Thermal stability of paracetamol and its pre-formulates obtained by spray drying. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88. n. 2. p. 377-382, 2007.

16. Rodrigues, J. A. **Raio X: difração e espectroscopia**. São Carlos: Edufscar, 2005.

17. Rossi, A., Savioli, A., Bibi, M., Capsoni, D., Massarotti, V., Bettini, R., Gazzaniga, A., Sangalli, M.E., Giordani, F. Solid-state characterization of paracetamol metastable polymorphs formed in binary mixtures with hydroxypropylmethylcellulose. **Thermochemica Acta**, v. 406, p. 55-67, 2003.

18. Sena, M. M., Freitas, C. B., Silva, L. C., Pérez, C. N., Paula, Y. O. Determinação espectrofotométrica simultânea de paracetamol e ibuprofeno em formulações farmacêuticas

usando calibração multivariada. **Química Nova**, v. 30, n.1, p.75-79, 2007.

19. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – LivrosTécnicos Científicos, 2007.

20. Wendlandt, W.W. **Thermal Analysis**. 3 ed, New York: Ed.Wiley. 1986. p. 814.

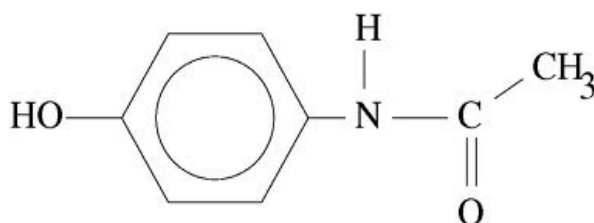


Figura 1. Estrutura Química do paracetamol
Fonte: adaptada de <http://www.google.com.br/images>

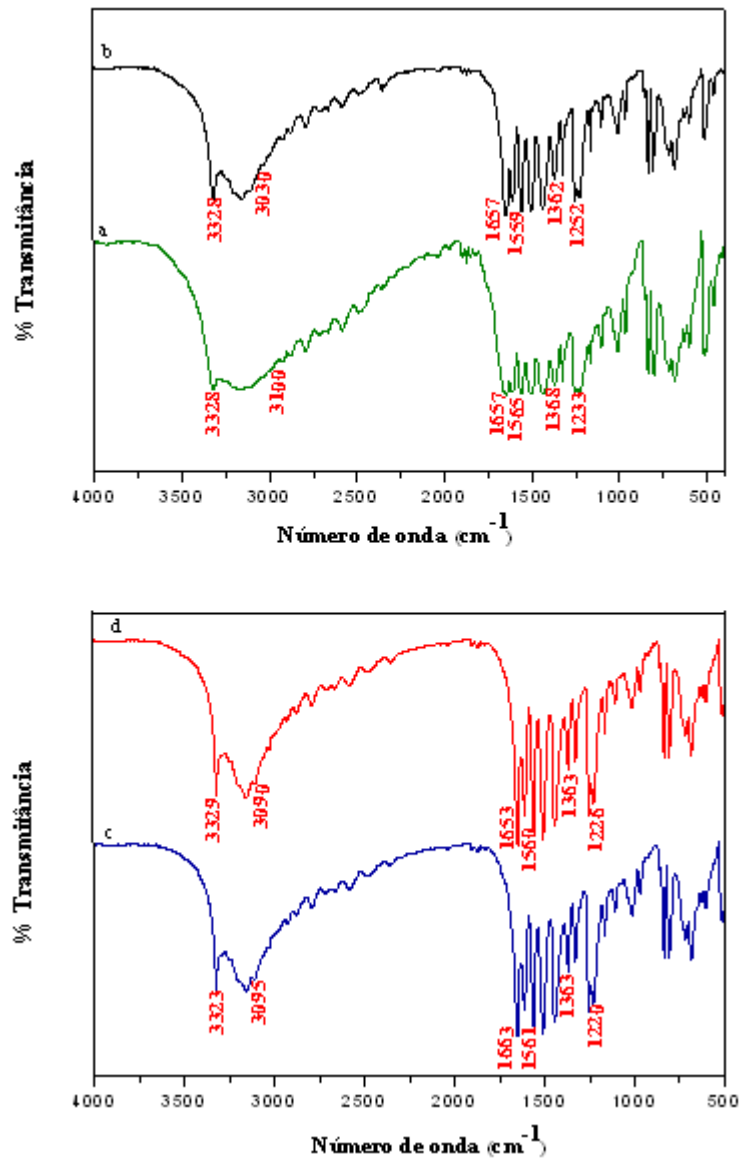


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho do a) paracetamol, b) referência, c) genérico, d) similar.

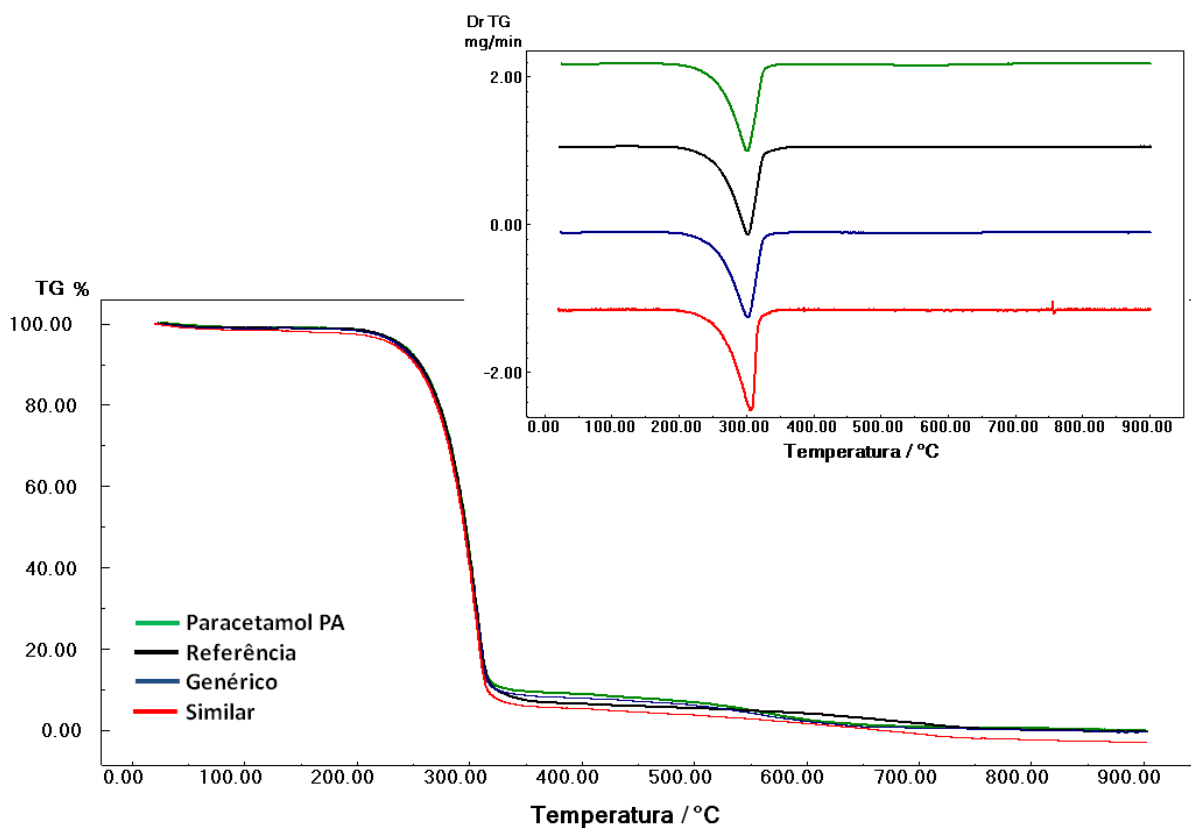


Figura 3. Curvas TG/DTG do paracetamol e dos medicamentos de referência, genérico e similar

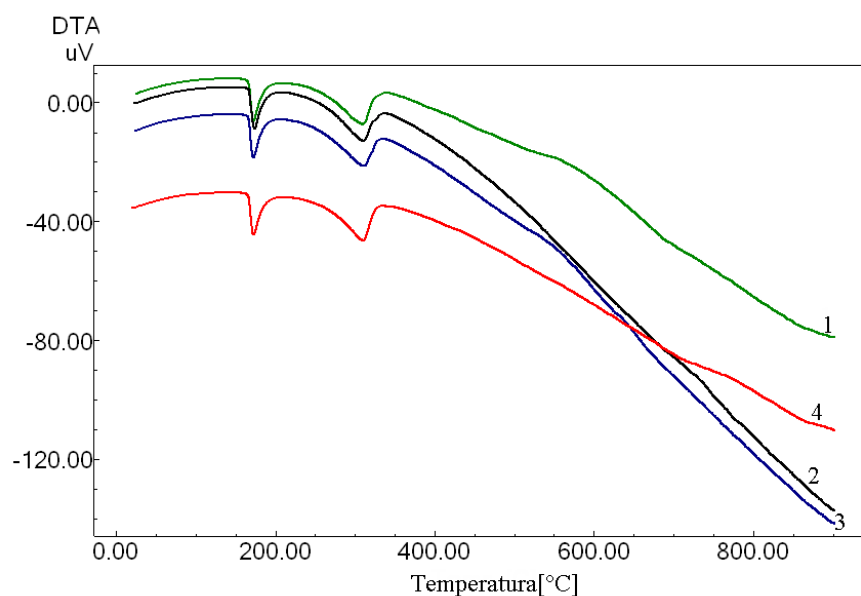


Figura 4. Curvas DTA do paracetamol (1) PA, (2) referência, (3) genérico e (4) similar

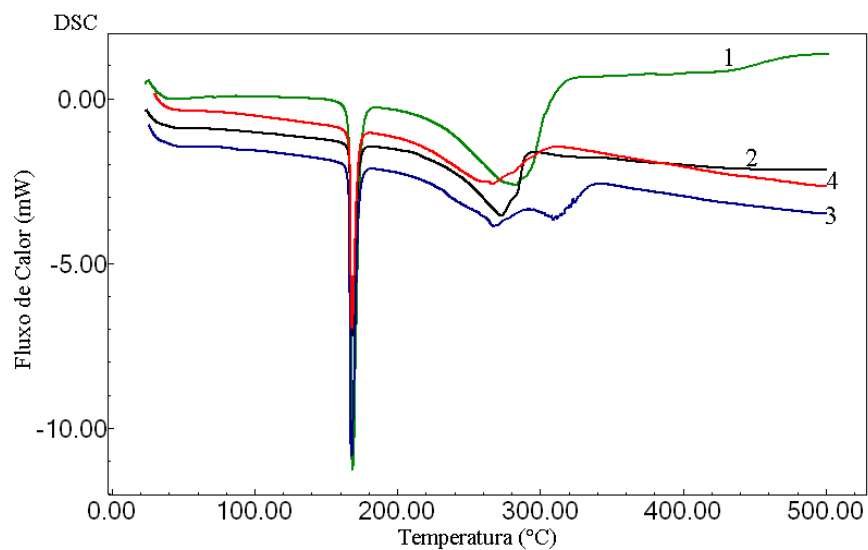


Figura 5. Curvas DSC (1) paracetamol, (2) referência, (3) genérico e (4) similar.

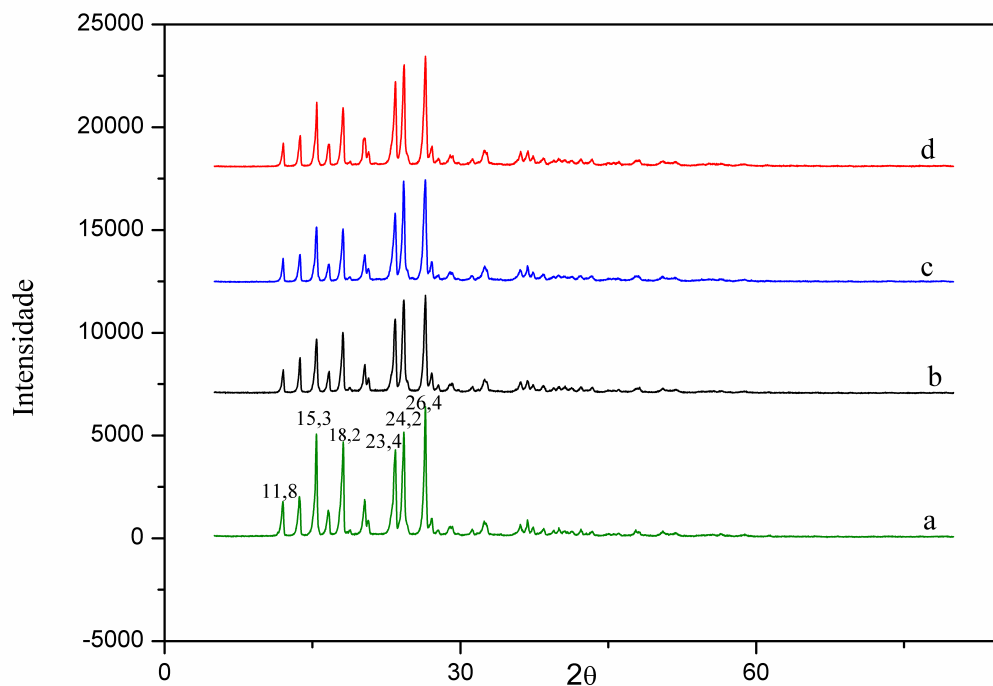


Figura 6. Difratoograma de raios - X: a) paracetamol, b) referência, c) genérico d) similar.

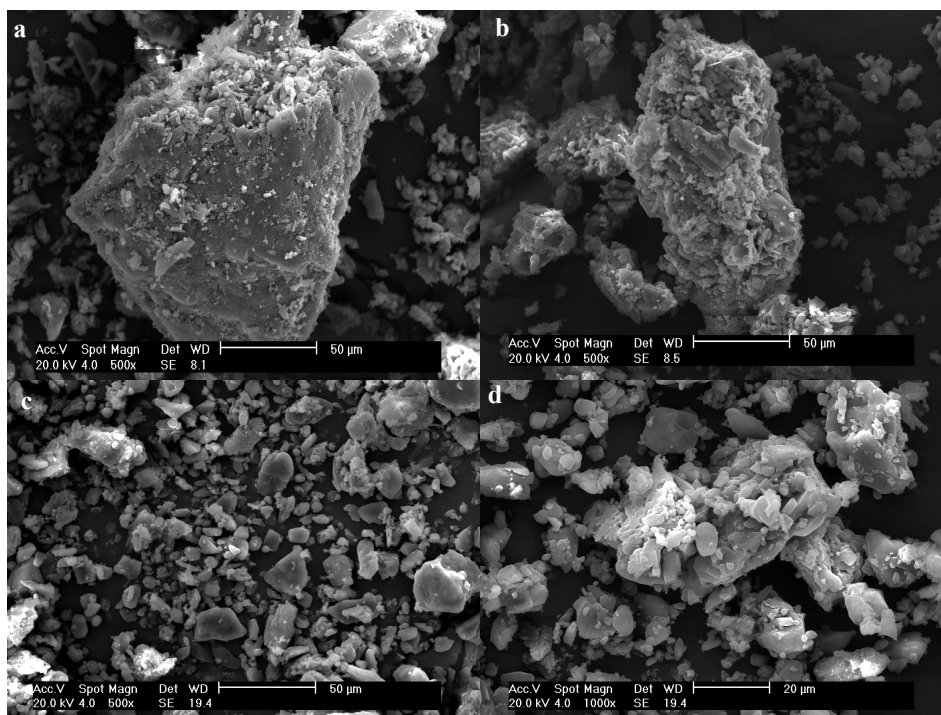


Figura 7. Micrografia do a) paracetamol, b) referência, c) genérico d) similar.

Tabela 1. Dados dos medicamentos analisados

Medicamento	Excipiente	Classe terapêutica	Quantidade teórica do PA (mg)	Massa do comprimido (g)	% PA
Paracetamol (referência)	Amido, celulose microcristalina, dioctilsulfosuccinato de sódio, estearato de cálcio e metabissulfito de sódio.	Analgésico	750	0,8131	92,2
Paracetamol (genérico)	Xarope de frutose de milho, propilenoglicol, glicerina, sorbitol solução, goma, celulose microcristalina, ácido cítrico, Benzoato de sódio, butilparabenzeno, corante.	Analgésico	750	0,8582	87,4
Paracetamol (similar)	Sem informação	Analgésico	750	0,8360	89,7



INFLUENCE OF THE VOLATILE FATTY ACID CONTENT TO RADIATION VULCANIZED NATURAL RUBBER LATEX (RVNRL)

INFLUÊNCIA DO CONTEÚDO DE ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS NO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL VULCANIZADO COM RADIAÇÃO IONIZANTE (RVNRL)

CHIRINOS, Hugo David¹.; CARVALHO DE JESUS, Sueli².

¹Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac – UNAMBA
Av. Arenas 121, Abancay/Apurímac – Perú.

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brazil

* Autor correspondente
* e-mail: hdccoll@hotmail.com

Received 07 April 2011; received in revised form 02 July 2011; accepted 28 October 2011

RESUMO

O látex de borracha natural é uma dispersão aquosa. Essas partículas estão estabilizadas na dispersão devido à formação de uma lâmina de proteína com carga elétrica. Qualquer condição que perturbe a formação da lâmina de proteína, afeta a estabilidade da dispersão. Pela adição de 1.2% em peso de NH₃, a estabilidade da dispersão pode ser melhorada. O látex fresco foi irradiado mediante Co-60 com uma dose de irradiação de 10, 20, 30, 40 e 100 kGy. Os resultados mostraram uma relação entre o conteúdo de ácidos graxos voláteis (VFA, produto formado pelo ataque de micro-organismos no carboidrato) e a resistência natural ou propriedades físicas do filme vulcanizado. Baixos valores do VFA mostram uma alta resistência física do filme seja vulcanizado e não vulcanizado. Isto indica que a formação da estrutura tridimensional é responsável pelo bom rendimento das propriedades físicas do filme.

Palavras-chaves: *RVNRL, vulcanização por radiação, ácidos graxos voláteis, borracha natural.*

ABSTRACT

Natural rubber latex is a dispersion of natural rubber particles in water. These particles are coated with a protein layer which will stabilize the dispersion in water by forming an electric charge in the layer. Any different condition affecting this layer disturbs the stability of dispersion. Microorganism attack disturbs the protein layer and consequently the stability of the dispersion. By adding 1.2% by weight of NH₃, the stability of the dispersion can be improved. The fresh latex was irradiated by Co-60 with irradiation dose of 10, 20, 30, 40 and 100 kGy. The results showed a relationship between the volatile fatty acid content (VFA, product from microorganism attack on carbohydrate) and the green strength or the physical properties of vulcanized film. Low VFA number showing a higher physical strength of the film either un-vulcanized or vulcanized. It appeared that the structure was responsible in yielding a good physical property of the film.

Keywords: *RVNRL, radiation vulcanization, volatile fatty acid, natural rubber.*

INTRODUCTION

The natural rubber (NR) latex concentrates used for the manufacture of dipped goods, such as gloves, are products both of nature and technology. They are made using the field latex obtained from the tree species "*Hevea Brasiliensis*" of the *Euphorbiacea* family. Nature provides the raw material, field latex, which is then modified, preserved, concentrated and tested by scientifically developed methods to produce the commercial concentrates.

The testing of concentrates is carried out immediately after preparation but certain properties, i.e. those liable to change, are retested at intervals up to the time of shipment. The properties liable to change are mechanical stability and the VFA volatile fatty acid content (product from microorganism attack on carbohydrate) and KOH numbers [1, 2].

NR latex is a dispersion of NR particles in water, and the diameter of the particles are between 0.2 and 1.0. Those particles are coated with a protein layer which will stabilize the dispersion in water by forming an electric charge in the layer [14]. Anything that disturbs this layer will disturb the stability of dispersion. Microorganism attack will disturb the protein layer and consequently the stability of the dispersion. By adding a 1.2% by weight of NH_3 , the stability of the dispersion can be improved.

To manufacture dipped goods practice shows that there was a clear relationship between the VFA content (VFA, product from microorganism attack on carbohydrate) and the green strength or the physical properties of vulcanized film.

The increasing level of automation, particularly in the dipping industry, and the need for high-volume output of guaranteed quality places increasing pressure on producers of latex to ensure uniformity of behavior of their product. Nonetheless, some variation does exist and this is most likely to be observed in the form of variable behavior on an automatic dipping machine. The elimination of this variability is a difficult task and it depends upon obtaining a much more detailed understanding of the factors that control the colloidal stability of the latex. The controlling, for example, the mechanical stability of the raw latex are not properly understood at present and the role of particle charge in

determining stability is in doubt.

In this work investigations were carried out to find out well prepared concentrated NR latex will be able to form a good film of radiation vulcanized natural rubber latex, RVNRL. Although it is still in the development stage it has been shown [3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13] that it can be used satisfactorily in coagulant dipping processes.

MATERIALS AND METHODS

Freshly preserved (ammonia solution) yield NR latexes was collected from established suppliers in the region of *São José do Rio Preto*. Yield latex used and its initial properties was as follow: Preserved in 0.8% NH_3 and 0.03% ZnO and 0.03% Vulcatex; TSC: 36.6%, DRC: 33.8%; VFA: 0.026%; pH: 10.2.

The testing (VFA and KOH) of preserved latexes is carried out immediately after irradiation. The preserved yield latexes were irradiated under cobalt-60 source without stirring. The irradiation facility with 3MCi Cobalt-60 source is located at EMBRARAD – Brazil. The irradiation doses were 10, 20, 30 and 40 kGy. The latex irradiated was stored for 1 month and 4 months and carried out the testing of VFA number.

The preparation of cast films (0.2 mm thick) was done by spreading 13 ml of irradiated latex on each of the several raised rimmed glass plates. They were air dried (48 h) to transparent films, in a circulation oven at 50°C for 24 h after leaching. The leaching of the films was done with water at 70°C. The period of leaching was about 20 minutes.

2.1 Measurement of tensile strength at break (Tb)

Dumbbell shaped test pieces were cut using standard dumbbell cutter ASTM D 1822-L [8] of precise size for natural rubber film. The thickness of the samples was measured using a micrometer. The average thickness was 0.23mm with 4.0 % deviations coefficient of the five samples used. Tensile strength at break and strain at break (Eb) were measured with a tensile machine. All tests were done in room temperature.

2.2 Measurement of volatile fatty acid number, VFA

Volatile fatty acid number – the number of grams of potassium hydroxide (KOH) required neutralizing the volatile fatty acid in a latex sample containing 100g of total solids. The testing carried out according to standard ASTM D1076-79 [7] *Modified Markham Semi-Micro Still* apparatus was used. The serum was extracted of the lattices that will be analyzed. This serum is distilled, by dragged steam and then condensed. It is titrated with standard solution of Ba(OH)₂. By the through result of titration, and the content of total solid and dry rubber, with this values can be calculate the volatile fatty acid number as Equation 1:

$$\text{VFA} = (\text{A} \times \text{N} \times 561) / (\text{W} \times \text{TS}) \quad (1)$$

Where: A is a cubic centimeter of Ba(OH)₂ solution required for titration of the sample; N is a normality of the Ba(OH)₂ solution; W is a mass of latex corresponding to 10ml of acidified serum, and TS is a percentage of total solids in the latex.

RESULTS AND DISCUSSION

The yield preserved of NR latex or raw latex was irradiated by gamma rays from a Cobalt-60 source with 10, 20, 30, 40 kGy doses. The vulcanization dose of the raw latex increasing by increasing the irradiation dose as shown in Figure 1. These results confirm the Makuuchi's suggestion [4] that the blending would probably be utilized in the RV raw latex. The tensile strength for the blended raw latex of high tensile strength latex (LA) and low tensile strength latex (LB) is lower than that of LA and higher than that of LB. Generally, the blend of a high quality and low quality RV raw latexes improves the low quality latex and degrades the high quality latex.

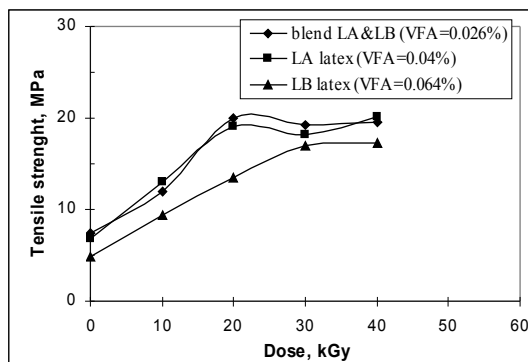


Figure 1. Tensile strength of films from RVNRL

by gamma-rays.

The Figure 2 shows that the VFA number when raw latexes is freshly it was slowly decrease by increasing the irradiation dose and arising 0.034% at maintaing constant. This result indicates that the non-rubbers present in natural rubber latex have no significant effect on crosslinking by radiation. Although, when the raw latex was stored 1 month or 4 month the VFA number increasing.

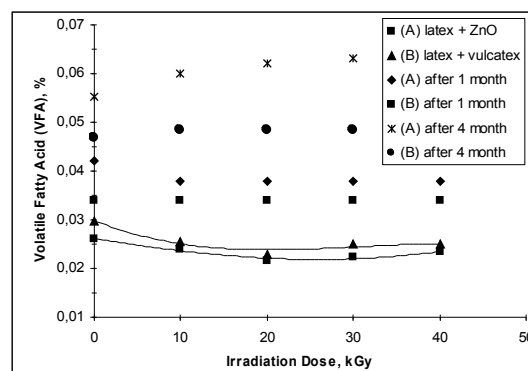


Figure 2. Relation between irradiation dose and VFA number preserved latexes with ZnO and Vulcatex.

The VFA number increasing by increasing the irradiation dose, to 0.055% at 0.064% after irradiation, when the raw latex was preserved with ZnO and stored for 4 month. But when the raw latex was preserved with vulcatex and stored for 4 month the VFA number was maintaing constant by increasing the irradiation dose. The practice shows that low VFA number showing a higher physical strength of the film, both un-vulcanized and vulcanized. Probably the condensation of a large number irregular large aggregates of NR particles can not be expected to form a fine structure of the film, and consequently a low physical strength of the film was obtained. Well prepared concentrated NR latex will be able to form a good film of VR NR latex. Experience showed that concentrated NR latex with VFA number less than 0.02% will be good for preparing RV NR latex. It the VFA number is much higher than 0.02%, it indicates that the microorganism attack proceed too far.

CONCLUSION

The blend of a high quality and low quality RV NR latexes improves the low quality latex and

degrades the high quality latex. Concentrated NR latex with VFA number less than 0.02% will be good for preparing RV NR latex.

REFERENCES

1. Gorton, A.D.T. and Pendle, T.D. (1986). The Processability of lattices in relation to their properties, Intern Rubb. Conf., Kuala Lumpur.

2. Gorton, A.D.T. and Pendle, T.D., (1986). Properties and Processability of HA lattices, J. Nat. Rubb. Research, 1, 122.

3. Makuuchi, k. . Progress in Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex through International Cooperation. JAERI-M 89-228, 91-99. Proceedings the First International Symposium on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex (RVNRL), held at Tokyo, Japan (1989).

4. Makuuchi, k., Yoshii, F., Miura, H., Murakami (1996). K. Proceedings of the second International Symposium on RVNRL, p. 64.

5. Canavel, V. Efeito do antioxidante e do radiosensibilizador na estabilidade do látex de borracha natural vulcanizada com raios gama. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (1993).

6. Chirinos, H.D.; Guedes, S.M.L. The manufacture of surgical gloves using RVNRL: parameters of the cogulant dipping process. Brazilian J. Chem. Eng., v. 15, n. 04, (1998) p. 334-42.

7. ASTM D 1076-79 The analytical methods used to characterize the latex (updated) (1979).

8. ASTM D 1822-L (1979). Dumbbell shaped test pieces methods used to tensile test of natural rubber latex film.

9. Chirinos, H.D.; Yoshii, F. Makuuchi, k. Crosslinking Parameters of Natural Rubber Latex Using Gamma Rays and Electron Beam Radiation. *KGK – Kautschuk Gummi Kunststoffe*, n°10,(2007) p 535-41.

10. Chirinos, H.D. Parameters Interactions of Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex (RVNRL) Sensitized by n-butyl acrylate. *Periódico Tchê Química*, V-4, n° 8,(2007) p 21-30.

11. Yanti, S. S. *et al.* (1996), Application of Radiation Vulcanized Natural Rubber in Indonesia. Proceeding of the Second International Symposium on RVNRL, Kuala Lumpur, Malaysia, 173.

12. Zhu, N.; Wang, C.; Makuuchi, k.; Yoshii, F., Study on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. *Nuclear Science and Techniques* v. 8(1), (1997) p. 51-2.

13. Zin, W, M; Mohid, N; Razali, M. , RVNRL a Potential Material in Latex Dipped Products Manufacturing. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 46(4-6), (1995) p. 1019-23.

14. Duclerc, F. Parra; Martins, C.F.P.; Hugo, D. C. C; Lugão, A. Extractable Proteins from Field Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – Beam Interactions with Materials & Atoms*. 236, (2005) p 508-12.



APLICAÇÃO DE UM JOGO EDUCATIVO COMO RECURSO PARA O ENSINO DE QUÍMICA



APPLICATION OF A EDUCATIONAL GAME AS RESOURCE FOR TEACHING CHEMISTRY

SILVA, C. K. O.^{1*}; NOGUEIRA, J. P. A.²; SOUZA, H. Y. S.³

^{1,3} Secretaria de Estado da Educação e da Cultura do RN, SEEC RN, Brasil
Centro Administrativo do Estado, BR 101-km 0, Lagoa Nova-Natal/RN, CEP: 59064-901, Natal – RN, Brasil
(fone: +55 84 3232-1304)

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Engenharia de Petróleo, Campus da UFRN, Lagoa Nova, CEP: 59.078-970, Natal-RN, Brasil (fone: +55 84 32153904)

* Autor correspondente
e-mail: celyna_ceu@hotmail.com

Received 23 November 2011; received in revised form 05 December 2011; accepted 07 December 2011

RESUMO

A maioria dos alunos do ensino médio apresenta certa aversão à disciplina de Química. Isso ocorre, provavelmente, devido à complexidade dos fenômenos envolvidos nas transformações químicas e a pouca interdisciplinaridade e/ou transdisciplinaridade em relação com o cotidiano do aluno e com as outras disciplinas. Por isso, o professor deve encontrar alternativas pedagógicas que auxiliem no processo de ensino-aprendizagem de Química. O desenvolvimento de estratégias modernas e simples utilizando experimentos, jogos e outros recursos didáticos, é recomendado para dinamizar o processo de aprendizagem em Química. O objetivo deste trabalho foi empregar um jogo como recurso didático para facilitar o processo de ensino-aprendizagem de Química. O jogo utilizado foi o Sudoku, sendo a versão empregada denominada Sudokímica. O material foi aplicado em três turmas de ensino médio de uma escola pública de Natal-RN, Brasil. O recurso didático aplicado obteve resultados satisfatórios, pois tanto facilitou como integrou os conhecimentos científicos com os conhecimentos do cotidiano dos alunos. Isto pode ser concluído que o jogo, Sudokímica, pode ser considerado como uma boa alternativa de material suplementar no processo de ensino-aprendizagem de química por resoluções de problemas.

Palavras-chave: Jogo educativo; ensino-aprendizagem.

ABSTRACT

Most of the high school students have an aversion to the subject of chemistry. This fact is, probably, due to the complexity of the phenomena involved in chemical transformations and little interdisciplinarity and / or transdisciplinarity in relation to the daily life of students and with other subjects. Therefore, the teacher must find ways to assist the pedagogical teaching-learning process in chemistry. The development of modern and simple strategies, using experiments, games and other teaching resources, is recommended to streamline the process of learning chemistry. The aim of this work was to employ a game as a didactical resource to facilitate the teaching-learning process in chemistry. The game used was Sudoku, and the version employed was called Sudokímica. The material was applied in three high school classes of a public school in Natal-RN, Brazil. The didactical resource was successful in the sense of facilitating and integrating the scientific and daily life knowledge of the students. It can be concluded that the game, Sudokímica can be considered good alternative to supplementary material in the teaching-learning process in chemistry through for resolution of problems.

Keywords: Educational game, teaching-learning.

INTRODUÇÃO

O dia-a-dia do professor é bastante dinâmico e requer sempre a execução de trabalhos didáticos que estimulem o aprendizado. Uma alternativa para a dinamização das aulas é variar as técnicas de ensino empregadas.

Quando se cria ou se adapta um jogo ao conteúdo escolar, ocorre o desenvolvimento de habilidades que envolvem o indivíduo em todos os aspectos: cognitivos, emocionais e relacionais. Segundo Vygotsky (1989), os jogos estimulam a curiosidade, a iniciativa e a autoconfiança, aprimoram o desenvolvimento de habilidades linguísticas, mentais e de concentração e exercitam interações sociais e o trabalho em equipe.

Muitas pesquisas envolvendo jogos foram publicadas no sentido de auxiliar o professor de Química na sua prática pedagógica, tais como: Super Trunfo de Química (GODOI *et al.*, 2010), Soletrando o Br-As-I-L com Símbolos Químicos (MARISCAL; IGLESIAS, 2009), Suequímica (SANTOS; MICHEL, 2009), Ludo Químico (ZANON, 2008), Memória Orgânica (WATANABE; RECENA, 2008), Bingo Químico, Trilha Química (SANTOS *et al.*, 2008), Clube da Química, Dominó dos Plásticos (BARROS *et al.*, 2009).

Todas essas pesquisas foram pensadas na tentativa de encontrar alternativas que perpassem as barreiras do ensino tradicionalista, voltado para a utilização do livro didático sem nenhuma relação com o cotidiano do aluno, o que cria muitas vezes uma barreira intransponível entre o conteúdo que é repassado pelo professor e o que é assimilado pelo aluno, tornando o ensino monótono e desestimulante, favorecendo assim o desinteresse por parte do discente pela Química.

Os jogos têm o poder de transformar aulas comuns em momentos de um ensino eficiente, criativo e prazeroso para os alunos. Os jogos pedagógicos aliam o aprendizado de determinados conteúdos à atividade lúdica, despertando interesse dos alunos no assunto abordado e propiciando uma aprendizagem eficaz, divertida e empolgante (KISHIMOTO, 1996; ROBAINA, 2008).

No campo educacional, uma das propostas que vêm subsidiando o ensino-aprendizagem em Ciências tem sido a resolução de problemas, pelo fato de se constituir um recurso que auxilia a construção de conceitos, procedimentos e atitudes relacionados a essa disciplina. É importante destacar como condição básica para utilizar com êxito atividades de resolução de problemas, no ensino de Ciências, o exercício da criatividade – capacidade fundamental para essa prática e que implica o surgimento de ideias novas e originais. (GARRET, 1988).

O ensino baseado na resolução de problemas está fundamentado no caráter contraditório do conhecimento, com o objetivo de que o estudante, como sujeito de aprendizagem, assimile os conteúdos e consiga refletir e resolver as diversas situações problemáticas. Dentro dessa perspectiva, foi escolhido o jogo Sudoku como método de ensino por problema.

Este trabalho, que agrega Matemática e Química, tem o objetivo de aplicar e avaliar o jogo didático (Sudokímica) por resolução de problemas e utilizar o recurso didático jogo como uma ferramenta facilitadora na transmissão do conhecimento; propor atividades com jogo, as quais levem o aluno a pôr em prática seus conhecimentos sobre tabela periódica, elementos químicos, entre outros; além de proporcionar ao aluno, com maior dificuldade de aprendizagem, uma nova chance de compreender e revisar o conteúdo estudado de forma mais agradável, incentivando a cooperação entre os alunos.

O Sudoku é um jogo projetado por Howard Garns, um arquiteto e construtor independente de quebra-cabeças que se baseou, provavelmente, no quadrado latino. Garns adicionou ao quadrado latino uma terceira dimensão e apresentou sua nova criação como uma grade parcialmente preenchida, em que o solucionador deveria preencher os demais quadros vazios.

DESENVOLVIMENTO

O Sudoku é uma mania mundial e tem como objetivo a colocação de números de 1 a 9

em cada uma das células vazias numa grade de 9×9, constituída por 3×3 subgrades chamadas regiões. Cada coluna, linha e região só podem ter um número de 1 a 9, como apresentado na Figura 1.

8			4		6			7
						4		
	1					6	5	
5		9		3		7	8	
				7				
	4	8		2		1		3
	5	2						9
		1						
3			9		2			5

Figura 1. Sudoku tradicional

Esse jogo já tem conquistado muitos adeptos e sofrido várias alterações no seu conteúdo, mas manteve sempre o mesmo conceito. O Sudoku, além de ser uma diversão, desenvolve ainda o raciocínio lógico e a concentração, podendo por isso ser também usado na sala de aula. O jogo pode melhorar a capacidade de argumentação do aluno, já que, para colocar um número num espaço em branco, ele deve analisar e justificar mentalmente a sua jogada. (GRANDO, 2001). Tendo em vista essas características, o professor pode adaptar o Sudoku à disciplina de Química.

Como neste trabalho os números de 1 a 9 foram substituídos pelos símbolos dos elementos químicos, denominou-se o jogo adaptado de Sudokímica, fazendo com que o processo de ensino-aprendizagem seja o de reconhecer os símbolos dos elementos químicos da tabela periódica de forma lúdica e significativa.

O jogo Sudokímica foi aplicado em três turmas da Escola Estadual Professora Ana Júlia Mousinho, localizada na cidade de Natal, no estado do Rio Grande do Norte, totalizando noventa alunos. Para resolver o Sudokímica, os alunos utilizaram o *site*¹, no qual se pode jogar *on-line*. É possível jogar o Sudokímica através de um programa disponível gratuitamente na *internet*², conforme apresentado nas Figuras 2 e

¹
Disponível em:

3.

A princípio, foram expostas, em sala de aula, a definição do Sudoku convencional, suas respectivas regras e a forma como o jogo foi adaptado para ensinar Química, ou seja, em vez de números de 1 a 9 serão colocados os símbolos dos elementos químicos. Foi discutido também como funciona o jogo *on-line*, já que nessa versão tem-se a contagem do tempo para o término do jogo. Em seguida, a turma encaminhou-se ao laboratório de informática para jogar o Sudokímica *on-line*.

O objetivo do jogo é completar o quadro com elementos químicos, de forma que não se repitam na diagonal, horizontal e vertical. O jogo tem o intuito de contribuir para que os alunos se tornem mais familiarizados com a tabela periódica e com os símbolos dos elementos químicos, como também de levar o aluno a desenvolver uma relação entre os nomes e os símbolos dos elementos da tabela periódica. O Sudokímica pode ser jogado individualmente ou em dupla em sala de aula.

Para dar início ao jogo, cada aluno ou dupla de alunos ficou em um computador e acessou o *site*, no qual está disponível o jogo *on-line* com um determinado tempo para concluir a tarefa.

Inicialmente, o professor pode auxiliar o aluno, no sentido de se desenvolver no jogo, já que nem todos conhecem e jogam o Sudoku. O jogo somente termina quando um aluno completa todos os quadros, de modo que não se repita nenhum elemento do quadrado. A Figura 3 mostra a tela do jogo, com os símbolos dos elementos químicos, seguidos de seus respectivos nomes, bem como um tempo determinado para cumprir a tarefa.

Para jogar, o aluno deve clicar no elemento e arrastar até a posição desejada, sem repetir elementos na mesma linha ou coluna. Os quadros em um tom mais escuro são dados, para que exista somente uma resolução possível. Esses quadros não podem ser movidos. O aluno pode concluir o jogo mesmo sem completar o quadro, pressionando o botão "Terminar". Feito isso, os pontos serão

² <http://www.cmdmc.com.br/sudoku/abre_jogo.php>.

Disponível em:

<<http://www.chemprofessor.com/ChemDoku/ChemDoku.msi>>.

calculados. O tempo e a porcentagem de elementos posicionados corretamente são fatores que alteram a pontuação. Vale ressaltar que cada jogo possui uma única resolução.

Como o jogo pode ser acessado *on-line* ou através de *download* de um *software*, tornou-se necessária para o desenvolvimento dessa atividade apenas a utilização do laboratório de informática. Para as escolas que não têm laboratório de informática, é preciso somente imprimir o jogo em folha A4, como mostra a Figura 4.

H	C		Li			F			B
He		He			O			C	
Be	O		N	Be			Li		H
Li			He			B			C
B		B			F			N	
C	H			O			He		
N			O			Li			He
O		N			C			Be	
F	B			He			O		

Figura 4. Jogo Sudokímica na versão impressa

Após a resolução do exercício, houve uma discussão no grande grupo, juntamente com o professor, sobre como chegaram a tais conclusões, momento em que o professor destacou as principais aplicações dos elementos encontrados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, buscou-se oferecer uma alternativa no ensino de Química aos alunos de uma escola estadual de ensino médio, aplicando o material didático. A aplicação do Sudokímica abrangeu cerca de 90 alunos, os quais demonstraram muita simpatia, motivação e interesse pelo jogo, apesar de, no início, alguns apresentarem dificuldades para jogar. Os alunos que já conheciam o jogo apresentaram maior facilidade em respondê-lo. Observou-se que o jogo despertou a curiosidade dos discentes, de uma forma prazerosa e estimulante, em relação aos nomes e aos símbolos dos elementos químicos da tabela periódica e suas respectivas aplicações, tornando a aprendizagem mais

significativa.

O trabalho, através da aplicação do jogo Sudokímica, alcançou seu objetivo, visto que durante sua realização observou-se sua função lúdica e educativa, com o intuito de desenvolver estratégias importantes para o processo de ensino-aprendizagem de Química por resoluções de problemas, estimulando a motivação e facilitando a compreensão de conceitos complexos e abstratos e a interação entre alunos e professor.

Como as atividades lúdicas mobilizam esquemas mentais, elas estimulam o pensamento. Assim, quando o sujeito está diretamente envolvido na ação, fica mais fácil a compreensão do aspecto cognitivo, pois ocorre um desbloqueio mental. Esse fator é comprovado pelas observações do professor após a aplicação dos jogos, quando se verificou que os alunos que possuíam dificuldade com a matéria assimilaram mais facilmente o conteúdo, efetivando a aprendizagem e o interesse pela Química.

Dessa forma, o desenvolvimento desses jogos, corretamente criados e devidamente escolhidos com seus objetivos definidos, irá proporcionar aos alunos diversas interações, promovendo construções e aperfeiçoamentos de conceitos, habilidades e valorização do conhecimento, resgatando as lacunas que o processo de ensino-aprendizagem atual deixa em aberto e facilitando o pensamento e a construção do conhecimento.

O lúdico enquanto função educativa propicia a aprendizagem do educando, seu saber, sua compreensão de mundo e seu conhecimento. Sabe-se que o jogo é um fator didático de bastante relevância, e não apenas um passatempo, mas sim um elemento fundamental para o processo de ensino-aprendizagem. A educação pelo jogo deve, portanto, ser uma preocupação de todos os professores que têm intenção de motivar seus alunos ao aprendizado.

CONCLUSÕES

Concorda-se com vários autores que os aspectos lúdico e cognitivo presentes nos jogos

são importantes estratégias para o ensino e a aprendizagem de conceitos abstratos e complexos. Porém, é importante lembrar que os jogos pedagógicos não são substitutos de outros métodos de ensino, mas sim um suporte para o professor e um poderoso motivador para que o aluno possa usufruir como recurso didático, facilitando a sua aprendizagem. Por outro lado, os professores precisam estar atentos aos objetivos da utilização de um jogo em sala de aula e saber como dar encaminhamento ao trabalho, após o seu uso. Além disso, devem dispor de subsídios que os auxiliem a explorar as possibilidades do jogo e a avaliar os seus efeitos em relação ao processo ensino-aprendizagem.

A utilização do jogo mostrou ser uma excelente alternativa para atuar como um elemento facilitador no processo ensino-aprendizagem, contribuindo também com a formação de alunos capazes de compreender as aplicações dos elementos químicos existentes no universo.

De uma forma geral, os jogos são um importante recurso para as aulas de Química, pois facilitam a aprendizagem do aluno, além de motivá-lo.

Conclui-se que o Sudokímica, sendo um jogo que estimula o raciocínio de investigação por resolução de problemas, quando associado ao ensino de Química, pode ser aplicado como material didático auxiliar/complementar facilitador no processo de ensino-aprendizagem de Química.

AGRADECIMENTOS

Aos alunos da E. E. Prof. Ana Júlia Mousinho (Natal-RN).

REFERÊNCIAS

1. Barros, P. M.; Silva, C. S.; Silva, A. C. S.; Jerônimo, D. D. Utilização de jogos didáticos no ensino de Química: domínio dos plásticos. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 20., São José do Rio Preto, 03 a 09 de novembro de 2009. Disponível em: <http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_33597616852.pdf>. Acesso em: 30 out. 2011.

2. Garret, R. M. Resolución de problemas y creatividad: implicaciones para el currículo de ciencias. **Enseñanza de las Ciencias**, Barcelona, v. 6, n. 3, p. 224-230, 1988.
3. Godoi, T. A. F.; Oliveira, H. P. M.; Godognoto, L. Tabela periódica: um supertrunfo para alunos do ensino fundamental e médio. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 1, p. 22-25, 2010.
4. Grando, R. C. **O jogo na educação: aspectos didático-metodológicos do jogo na educação matemática**. 2001. Disponível em: <http://www.fae.unicamp.br/cempem/lapemmec/cursos/el654/2001/juliana_e_claudio/O_jogo_na_educacao.htm>. Acesso em 26 out. 2011.
5. Kishimoto, T. M. **Jogo, Brinquedo, Brincadeira e a Educação**. São Paulo: Cortez, 1996. 183p.
6. Mariscal, A. J. F.; Iglesias, M. J. Soletrando o Brasil com símbolos químicos. **Química Nova na Escola**, v. 31, n.1, p. 31-33, 2009.
7. Oliveira, L. M. S.; Silva, O. G; Ferreira, U. V. S. Desenvolvendo jogos didáticos para o ensino de química. **Holos**, Natal, ano 26, v. 5, n. 166, 2010.
8. Robaina, J. V. L. **Química através do lúdico: brincando e aprendendo**. Canoas: Ulbra, 2008. 480p.
9. Santos, A. F.; Fidelis, H. T.; Field's, K. A. P.; Felipe, L. M; Silva, L. T.; Santos, L. C.; Santos, R. A. **Trilha química: uma inovação no processo ensino-aprendizagem**. Intubiara: ULBRA, 2008.
10. Santos, A. P. B; Michel, R. C. Vamos jogar uma Suequímica. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 3, p. 179-183, 2009.
11. Vygotsky, L. S. **A formação social da mente**. São Paulo: Martins Fontes, 1989.
12. Watanabe, M.; Recena, C. P. R. **Memória**

orgânica: um jogo didático útil no processo de ensino e aprendizagem. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2008.

13. Zanon, D. A. V.; Guerreiro, M. A. S.; Oliveira, R. C. Jogo didático Ludo Químico para o ensino de nomenclatura dos compostos orgânicos: projeto, produção, aplicação e avaliação. **Ciências & Cognição**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 72-81, 2008.



Figura 2. Níveis de dificuldade do Sudokímica on-line

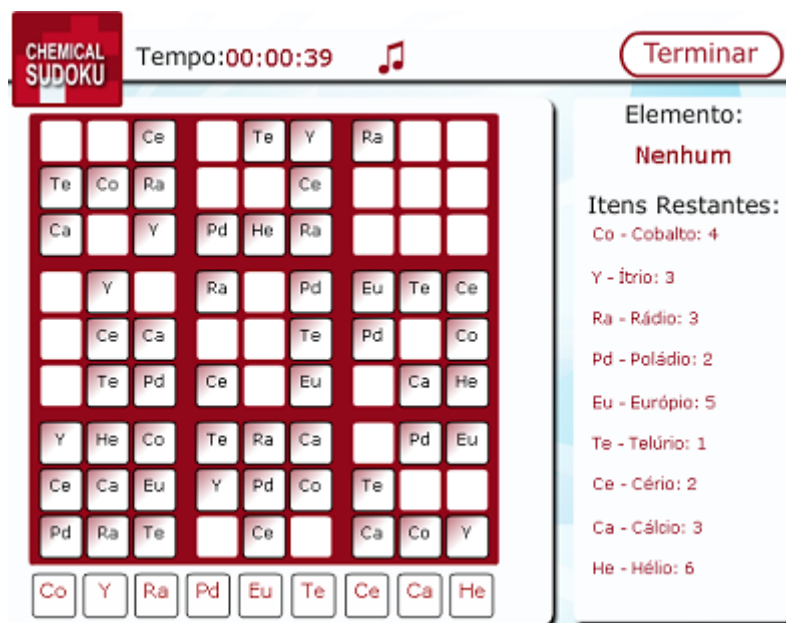
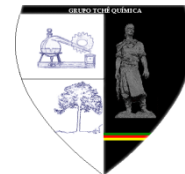


Figura 3. Sudokímica em execução no Chemical Sudoku



ADSORÇÃO DE AZO CORANTE REATIVO UTILIZANDO MATERIAL ZEOLÍTICO: TEMPO DE CONTATO, pH, TEMPERATURA E EFEITO DE SAIS



REACTIVE AZO DYE ADSORPTION USING ZEOLITIC MATERIAL: CONTACT TIME, pH, TEMPERATURE AND EFFECT OF SALTS

MAGDALENA, Carina Pitwak^{1*}; FUNGARO, Denise Alves²; CUNICO, Patricia³.

^{1,2,3} Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Lineu Prestes, 2242, cep 05508-000, São Paulo – SP, Brasil
(fone: +55 11 3133 9315; fax: +55 11 3133 9249)

* Autor correspondente

e-mail: carinapitwakmagdalena@yahoo.com.br

Received 26 October 2011; received in revised form 25 November 2011; accepted 30 November 2011

RESUMO

Efluentes têxteis quando não tratados adequadamente causam um grande impacto ambiental. Os corantes sintéticos são utilizados no processo de tingimento do tecido, mas uma parte deles é descartada para o corpo d'água receptor. A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. Neste trabalho, a adsorção do corante reativo Remazol Vermelho RB em solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo foi estudada. A zeólita foi sintetizada por tratamento hidrotérmico com solução de NaOH. O efeito de parâmetros experimentais, tais como, tempo de contato, pH, temperatura e adição de sal foi investigado. Os estudos cinéticos indicaram que a adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem com coeficientes de correlação > 0,99. O equilíbrio foi alcançado após 360 min de tempo de contato. Os dados experimentais foram analisados usando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich e os dados se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção da zeólita de cinzas de carvão para o Remazol Vermelho RB foi de 1,20 mg g⁻¹ com eficiência de adsorção entre 75 a 91%. A adsorção do corante foi mais eficiente na presença de sais.

Palavras-chave: Adsorção, zeólita, remazol vermelho RB

ABSTRACT

Textile effluents, when not correctly treated, cause a high impact to the environment. The synthetic dyes are used in the fiber dyeing process, but part of them is discarded to receiving water body. The adsorption is a technique that has been used successfully for an effective removal of color. In this work, the adsorption of reactive dye Remazol Red RB from aqueous solution using zeolite of coal ash as low cost adsorbent was studied. The zeolite was synthesized by hydrothermal treatment with NaOH solution. The effect of experimental parameters such as contact time, pH, temperature and adding salt was investigated. The kinetics studies indicated that the adsorption followed the pseudo-second-order model with correlation coefficients > 0.99. The equilibrium was reached after 360 min of contact time. The experimental data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models and the data fitted well to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of zeolite of coal ash for Remazol Vermelho RB was 1.20 mg g⁻¹ with adsorption efficiency between 75 and 91%. The dye adsorption was more efficient in the presence of salts.

Keywords: Adsorption, zeolite, remazol red

INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, a sociedade está cada vez mais preocupada com os problemas ambientais, os quais estão se intensificando devido ao crescimento populacional desordenado e ao aumento das atividades industriais. Assim, o meio ambiente vem sofrendo mudanças catastróficas atingindo o solo, o ar e a água. Sem dúvida, se faz necessário buscar formas para amenizar estes problemas e, com este propósito, pesquisadores têm estudado alternativas de tratamento de efluentes e reciclagem de resíduos para prevenção de danos aos ecossistemas naturais.

As questões relacionadas à água são bastante relevantes nos setores industriais que produzem efluentes que contêm corantes. Devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração,...etc., estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30% destes disponíveis para a indústria têxtil. Esta diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (Guaratini e Zanoni, 2001).

Uma pequena quantidade desses corantes lançada em corpos d'água pode causar acentuada mudança na coloração das águas de rios, além de interferir na absorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático. Pode ocorrer ainda potencial acumulação dos corantes no meio ambiente e/ou ainda serem transportados para a estação municipal de tratamento de água, principalmente os corantes com alta solubilidade em água, contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população (Guaratini e Zanoni, 2001).

A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Outros problemas causados comumente pelos corantes são: (1) podem ser tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto; (2) alguns são carcinogênicos e mutagênicos; (3) interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária, como por

exemplo, a desinfecção com ultravioleta (Zanoni e Carneiro, 2001).

A legislação brasileira define um índice de coloração para os corpos de água classificados conforme a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 17/03/2005. De acordo com o tipo de água (doce, salina ou salobra) e seu enquadramento, a cor verdadeira do corpo hídrico pode atingir um valor máximo de 75 mg Pt-Co/L ou o corante deverá estar ausente. Quanto ao lançamento de efluentes, estes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.

Os corantes azóicos (ou azocorantes) são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais (Nigal *et al.*, 1996; Oliveira, 1996). Estes corantes se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos –N=N– ligados a sistemas aromáticos (Kunz *et al.*, 2002).

Ainda não existe um método para a descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil que possa ser generalizado. A maior parte das indústrias realiza processos de oxidação biológica (lodo ativado) que não é efetivo na remoção da cor de muitos tipos de efluentes, mas é usado principalmente para reduzir a matéria orgânica.

Entre os vários tipos de tratamentos de efluentes, a adsorção tem sido considerada superior em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo (Immich, 2006).

O carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. Entretanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em empresas de pequeno porte. Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados (Kunz *et al.*, 2002; Immich, 2006; Bratnagar e Minocha, 2006).

Um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil são as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio (Henmi, 1987; Querol *et al.*, 1997; Poole *et al.*, 2000; Rayalu e Meshram, 2000; Kolay *et al.*, 2001; Murayma *et al.*, 2002). O conteúdo de zeólita varia entre 20 - 99% dependendo das condições do processo.

O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no município de Figueira no Estado do Paraná, mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em água e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro *et al.*, 2004a ; Fungaro, 2004b; Fungaro e Izidoro, 2004c; Fungaro e Izidoro, 2006a; Fungaro e Izidoro, 2006b). Resultados promissores foram também encontrados na remoção do azul de metileno de solução aquosa (Fungaro *et al.*, 2005).

O azocorante Remazol Vermelho RB fabricado e comercializado pela empresa DyStar é extensivamente usado na indústria têxtil devido a sua grande capacidade de se ligar à fibra por meio dos grupamentos monoclorotriazina e vinilsulfona. No entanto, existem muito poucos estudos relatados em literatura até o momento sobre a remoção desse corante de efluentes usando material adsorvente (Alonso *et al.*, 2005; Jindarom *et al.*, 2007; Dizge *et al.*, 2008). O presente estudo teve como objetivo a avaliação da eficiência do material zeolítico sintetizado a partir de cinzas de carvão na remoção de corante Remazol Vermelho RB de solução aquosa.

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. O corante reativo Remazol Vermelho RB 133% (RV) foi fornecido pela empresa Dystar (grau de pureza de 75%) e suas características encontram-se na Tabela 1 e Figura 1. As soluções do corante foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Mesa agitadora Quimis - mod. Q-225M, centrífuga Solumix e espectrofotômetro Cary IE – Varian foram utilizados. As cinzas leves de

carvão retidas no filtro de mangas coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada em Figueira (PR), foram utilizadas neste estudo.

2.1. Síntese da Zeólita de Cinzas de Carvão

A amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹. A suspensão foi filtrada, o sólido repetidamente lavado com água destilada até pH ~10. O resíduo foi seco em estufa a 50 °C por 12h (Henmi, 1987). A zeólita foi denominada ZM-2.

2.2. Caracterização dos materiais

Na Tabela 2 é apresentada a composição química obtida por fluorescência de raios-X e algumas propriedades físico-químicas das cinzas CL-2 e sua respectiva zeólita ZM-2 (Fungaro e Bruno, 2009; Izidoro, 2008).

Tabela 2. Análise química e propriedades físico-químicas de CL-2 e ZM-2.

Parâmetros	CL-2	ZM-2
SiO ₂ (% m/m)	42,4	40,9
Al ₂ O ₃ (% m/m)	17,5	24,4
Fe ₂ O ₃ (% m/m)	6,38	11,7
Na ₂ O (% m/m)	1,18	10,9
CaO (% m/m)	1,09	5,03
K ₂ O (% m/m)	2,82	2,31
TiO ₂ (% m/m)	0,868	1,60
SO ₃ (% m/m)	0,400	1,26
MgO (% m/m)	0,539	1,07
ZnO (% m/m)	0,181	0,300
AsO ₃ (% m/m)	0,178	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,42	1,68
pH	8,11	10,1
Massa específica (g/cm ³)	2,40	2,51
Área Superficial Específica (m ² /g)	13,9	69,3

A ZM-2 apresentou conteúdo de sílica e alumina de 65,3% e teores de óxido férrico e

óxido de sódio acima de 10%. O alto conteúdo de sódio está relacionado com a sua incorporação ao material zeolítico durante a síntese hidrotérmica alcalina. A menor relação de SiO₂/Al₂O₃ para a ZM-2 ocorre porque, na formação da zeólita, a fase vítrea dos aluminossilicatos predominante nas cinzas leve tem menor taxa de dissolução durante o processo de síntese.

Os compostos cristalinos foram identificados usando-se a difração de raios-X. As espécies cristalinas identificadas para as cinzas foram quartzo (ICDD/JCPDS 001-0649) e mulita (ICDD/JCPDS 002-0430). Na amostra ZM-2, a fase zeolítica formada foi identificada como hidroxissodalita (ICDD/JCPDS 011-0401) e havia também a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento hidrotérmico (Carvalho *et al.*, 2010).

2.3. Estudos Sobre a Remoção da Cor

O estudo da remoção do corante pela zeólita foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Uma alíquota da solução do corante de 25 mL com concentrações entre 2 a 7 mg L⁻¹ foi colocada com 0,25 g de zeólita. A suspensão foi agitada à 120 rpm por intervalos de tempo entre 60 a 1440 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação (3000 rpm por 3 min) e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas por espectrofotometria em λ = 518 nm após ajuste de pH ao valor 5.

A concentração do corante adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a equação a Eq. 1:

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde C₀ é a concentração inicial de corante (mg L⁻¹), C_f é a concentração final de corante (mg L⁻¹), V é o volume da solução de corante (L), M é a massa da zeólita (g).

A eficiência de remoção em porcentagem (R) foi calculada pela seguinte equação (Eq. 2):

$$R = \frac{100(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde C₀ é a concentração inicial de corante (mg L⁻¹) e C_f é a concentração final de corante (mg L⁻¹).

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,25 g do adsorvente em 25 mL de solução do corante com concentrações que variaram de 1,95 a 11,5 mg L⁻¹ agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram ajustados utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich. A expressão linear de Langmuir é representada pela Eq. 3:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde Q₀ (mg g⁻¹) e b (L mg⁻¹) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O modelo de Freundlich pode ser representado pela expressão linear da equação

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 4})$$

onde K_f [(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}] e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), foram ser calculados pelas seguintes equações:

$$K_c = \frac{C_A}{C_s} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_c \quad (\text{em kJ mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\Delta H^\circ = 2,303 R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \quad (\text{em kJ mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (\text{em J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 8})$$

onde K_c é a constante de equilíbrio em temperatura definida proveniente da isoterma de

adsorção utilizada no ajuste dos dados (Khan e Singh, 1987); C_A é a concentração do corante adsorvido no adsorvente no equilíbrio; C_s é a concentração do corante em solução no equilíbrio; R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T , T_1 e T_2 são as temperaturas em Kelvin; K_C , K_{C1} e K_{C2} são as constantes de equilíbrio nas temperaturas T , T_1 e T_2 , respectivamente.

2.4. Influência da adição de sal

Em um balão volumétrico com 250 mL do RV $5,68 \text{ mg L}^{-1}$ foram adicionados os sais NaCl e Na_2SO_4 nas quantidades de 1%, 5% e 10% em massa, separadamente. Alíquotas de 25 mL destas soluções foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas a 120 rpm. Os mesmos procedimentos usados nos estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção foram repetidos com estas amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos Cinéticos

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do RV pela zeólita foi investigado na Figura 2. O tempo de equilíbrio foi de 360 min e a eficiência de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. A forma das curvas reflete a heterogeneidade do material zeolítico. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de corante pelos sítios ativos do adsorvente e, como resultado, mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

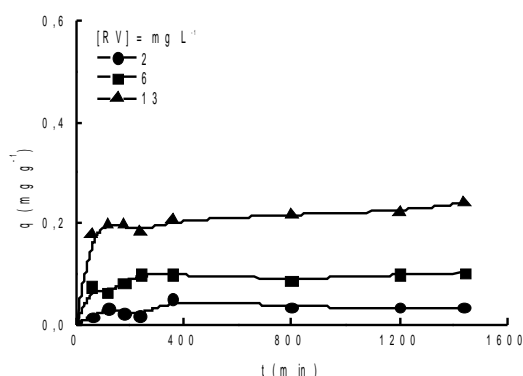


Figura 2. Efeito do tempo de agitação e da concentração do RV sobre a capacidade de adsorção da zeólita

O comportamento transiente do processo de adsorção foi analisado utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (Langergrem, 1898), pseudo-segunda-ordem (Ho *et al.*, 1996) e difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). A Tabela 3 mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do RV pela ZM-2, os quais foram obtidos pelas regressões lineares das curvas de cada modelo.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R) dos gráficos. Os valores dos coeficientes de correlação do modelo pseudo-primeira-ordem estavam na faixa de 0,043 a 0,83 indicando que o modelo não é aplicável ao processo de adsorção do sistema RV/ZM-2. Os valores calculados de q_e eram bem mais baixos do que os valores de q_e experimentais, não possibilitando a comparação. Para o modelo de difusão intrapartícula, os valores de coeficientes de correlação $\leq 0,93$ apontaram que o processo de adsorção não é controlado por difusão (Weber e Morris, 1963). Os resultados mostraram que o processo de adsorção se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem com coeficientes de correlação $R > 0,99$ para todas as concentrações estudadas. Os valores calculados de q_e também se aproximaram bastante dos dados experimentais.

3.2. Isotermas de Adsorção

A Figura 3 mostra a isoterma de adsorção do RV sobre ZM-2 obtida após 360 min de agitação. Os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados. As respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear e estão listadas na Tabela 4.

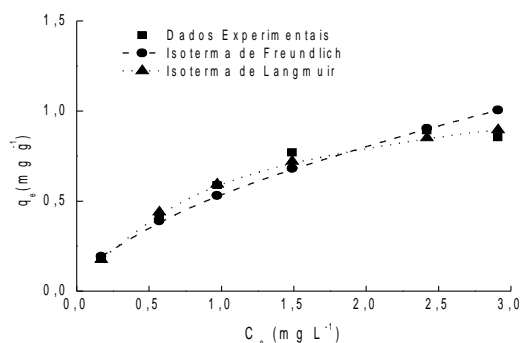


Figura 3. Isoterma de adsorção do RV sobre ZM-2 ($T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5$; $t_{\text{agit}} = 360 \text{ min}$)

A isoterma de equilíbrio da zeólita apresentou curva na forma sigmoideal com comportamento corresponde à isoterma Tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre na superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação (Giles *et al.*, 1960) Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostraram que os dados de adsorção são melhores ajustados ao modelo de Langmuir apresentando capacidade de adsorção máxima de $1,20 \text{ mg g}^{-1}$. A eficiência da adsorção estava entre 74 a 91% no tempo de equilíbrio. A comparação dos valores experimentais da adsorção com os valores estimados confirmaram o melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

Na Tabela 5 há uma comparação da capacidade de adsorção máxima segundo Langmuir (Q_0) do corante RV sobre a ZM-2 encontrada neste estudo com aquelas de outros adsorventes relatados em literatura. Algumas condições experimentais estão também mostradas para uma melhor avaliação.

O adsorvente deste estudo é formado predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa. Por outro lado, o corante RV contém grupos sulfonatos em sua molécula ($-\text{SO}_3^-$) e, portanto, é um corante aniônico em solução aquosa. Assim, a interação eletrostática não ocorrerá no sistema adsorvente/adsorbato estudado. As interações que ocorrem são por ponte de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do adsorvente e os grupos $-\text{SO}_3^-$, $\text{N}=\text{N}$ e grupos aromáticos do corante. Esta é uma das razões para a baixa capacidade de adsorção do RV sobre ZM-2 em relação aos adsorventes apresentados na Tabela 4. No caso do trabalho com cinzas leve de carvão, os autores utilizaram no processo de adsorção do corante apenas as partículas de cinzas com tamanho de $45 \mu\text{m}$ obtidas após peneiramento. Eles usaram um tempo de agitação de 48 h à 250 rpm e ajuste de pH no valor de 6 (Dizge *et al.*, 2008). Estas condições experimentais possibilitaram um valor alto de capacidade de adsorção.

3.3. Influência da variação do pH

O pH da solução afeta a carga da

superfície dos adsorventes pela dissociação de grupos funcionais dos sítios ativos, bem como afeta o grau de ionização dos adsorbatos. No presente estudo, o pH do meio pode afetar os grupos sulfonatos e o naftol da molécula do RV e os grupos hidroxila superficiais da zeólita pela protonação e desprotonação.

A Figura 4 ilustra a dependência da adsorção do RV sobre ZM-2 com a variação de pH da solução do corante. A capacidade de adsorção permaneceu praticamente constante entre pH 2 a 9 e apresentou um aumento em pH 10. Na faixa de pH onde a capacidade de adsorção permanece aproximadamente constante deve ocorrer um mecanismo de ligação superficial por ligação de hidrogênio e a interação eletrostática entre as moléculas do corante e os sítios ativos do adsorvente não deve ser o mecanismo predominante no processo de adsorção (Sharma e Brattacharyya, 2005). O aumento da adsorção em $\text{pH} > 9$ é atribuído à formação do íon naftalato com carga negativa delocalizada sobre a molécula, o qual predomina sobre as formas tautoméricas azo e hidrazona em solução aquosa devido ao fato que o pK_a de corantes aril-azo-naftol é maior que 9 (Oakes e Gratton, 1998).

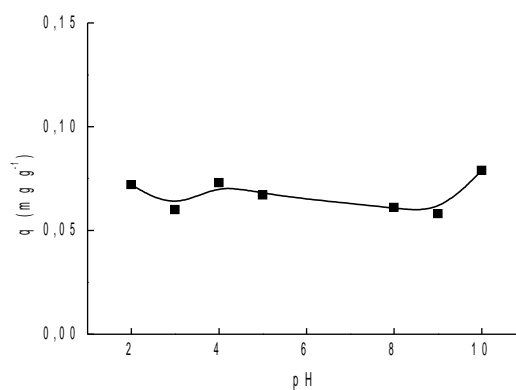


Figura 4. Influência do pH na adsorção do RV sobre ZM-2 ($[\text{RV}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{agit}} = 360 \text{ min}$)

3.4. Influência da temperatura

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato. A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros

termodinâmicos característicos para os processos de adsorção do RV sobre ZM-2.

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do RV sobre ZM-2

T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-1,49	-77,9	-256,3
30	-0,217	-2,50	-7,49
40	-0,139	-	-

Os valores negativos de ΔG° em diferentes temperaturas indicaram que a natureza do processo de adsorção do RV sobre a zeólita foi espontânea. Os valores negativos de ΔH° confirmaram a natureza exotérmica da adsorção. Os valores negativos de ΔS° sugeriram a diminuição da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção do corante sobre a zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.

3.5. Influência da presença de sais no processo de adsorção

Visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento, diferentes quantidades de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) foram adicionadas na solução do corante. Na Figura 5 é mostrada a dinâmica do processo de adsorção do corante RV sobre zeólita de cinza de carvão acrescentando-se NaCl e Na₂SO₄ em solução aquosa com diferentes concentrações (1%, 5% e 10% m:m). O tempo de equilíbrio de adsorção alcançado foi menor na presença de concentrações crescentes dos sais em solução e houve um aumento na capacidade de adsorção do RV sobre a ZM-2.

As isotermas de adsorção do RV sobre a ZM-2 na presença de NaCl e Na₂SO₄ (1%, 5% e 10% m:m) obtidas após 360 min estão apresentadas na Figura 6 e os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear das equações linearizadas na Tabela 7.

Os dados experimentais se ajustaram mais adequadamente ao modelo da isoterma de Langmuir para os dois sais. De maneira geral, houve um aumento da capacidade máxima de

adsorção à medida que se aumentou a concentração dos sais em solução, comportamento este também verificado nos ensaios cinéticos. O maior efeito foi verificado com adição de 10% em massa dos sais com um aumento entre 40-50%.

Uma revisão da literatura mostra que, em geral, quando aumenta a concentração de sal em solução, aumenta a capacidade de adsorção de um adsorvente (Arafat *et al.*, 1999).

Diferentes explicações são propostas em literatura para interpretar o efeito da presença de sal no mecanismo de adsorção de íons aniônicos por adsorvente com carga superficial negativa. Assim, foi sugerido que os cátions do sal neutralizam as cargas negativas da superfície do adsorvente permitindo que este material adsorva mais íons aniônicos do adsorbato. Outra explicação relata que os cátions do sal agem diretamente sobre os íons negativos do adsorbato. Isso poderia ocorrer de duas formas: (1) os cátions do sal poderiam emparelhar com o ânion e reduzir a repulsão iônica das moléculas a serem adsorvidas sobre a superfície do adsorvente ou (2) os cátions do sal poderiam agir como um campo de força (devido a sua carga positiva) entre moléculas adjacentes negativas do adsorbato (Ip *et al.*, 2009). O corante RV é um ânion em solução aquosa e por isso não há interação eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície da zeólita. As mesmas explicações dadas em literatura sobre o efeito da adição do sal no mecanismo de adsorção de substâncias orgânicas sobre o carvão ativado (Mckay, 1982; Ho *et al.*, 1996) podem ser consideradas para o presente estudo do sistema ZM2 /RV.

CONCLUSÕES

A zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão mostrou-se eficiente como material adsorvente de baixo custo na remoção do corante Remazol Vermelho RB em solução aquosa. A equação da isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção apresentando capacidade de adsorção máxima de 1,20 mg g⁻¹ e eficiência de adsorção entre 75 a 91 %. Houve um aumento da capacidade máxima de adsorção do corante sobre zeólita na presença de sais. A mitigação dos impactos ambientais e dos prejuízos à saúde humana

causados pela atividade de complexos carboelétricos com a transformação de um rejeito poluidor em matéria-prima de um produto aplicável no tratamento de efluentes industriais é a grande contribuição do presente estudo.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a Carbonífera do Cambuí Ltda. (Figueira – PR) pelo fornecimento de amostras de cinzas de carvão e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Alonso, J.G., Molina, E.C., Muniz, E.C., Rubira, A.F., Carvalho, G.M., Polímeros Ciência e Tecnologia. 2005, 15, 27.
2. Arafat, H.A., Franz, M., Neville, G.P., Langmuir. 1999, 15, 5997.
3. Bratnagar, A., Minocha, A.K. Indian J. Chem. Technol. 2006, 13, 203.
4. Carvalho, T.E.M., Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Quím.Nova. 2010, 33, 358.
5. Dizge, N.C., Aydiner, E., Demirbas, M., Kobya, S., Kara. J. Hazard. Mater. 2008, 3, 150.
6. Fungaro, D.A., Flues, M.S.M., Celebroni, A.P., Quím. Nova. 2004A, 25, 582.
7. Fungaro, D.A., Meio Filtrante, ano III. 2004B, 9, 12.
8. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro. 2004c, 129.
9. Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R. S., Eclét. Quím. 2005, 30, 31.
10. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Tchê Quím. 2006A, 3, 21.
11. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Quím. Nova. 2006B, 29, 735.
12. Fungaro, D.A., Bruno, M. Orbital. 2009, 1, 49.
13. Fungaro, D. A., Silva, M. G. Quím. Nova. 2002, 25, 1081.
14. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., J. Chem. Soc. 1960, 3973.
15. Guaratini, C.C., Zanoni, M.V.B. Corantes Têxteis. 2001, 23, 71.
16. Henmi, T. J. Plant Nutr. Soil Sci. 1987, 33, 517.
17. Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F., Environ. Technol. 1996, 17, 71.
18. Immich, A.P.S. Dissertação de mestrado, Universidade Federal, Santa Catarina, Brasil, 2006.
19. Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G., J. Colloid Interface Sci. 2009, 337, 32.
20. Izidoro, J.C. Dissertação de Mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2008.
21. Jindarom, C., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rirksoomboon, T., Rangsunvigit, P., Chem. Eng. J. 2007, 133, 239.
22. Khan, A.A., Singh, R.P. Colloids Surf. 1987, 24, 33.
23. Kolay, P. K., Singh, D.N., Murti M. V. R. Fuel. 2001, 80, 739.
24. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P., Moraes, S.G., Duran, N. Quím. Nova. 2002, 25, 78.
25. Largetgren, S. Handl. 1898, 24.
26. McKay, G., J. Chem. Technol. Biotechnol. 1982, 32, 759.
27. Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J. Int. J. Miner. Process. 2002, 64, 1.
28. Nigam, P., Banat, I.M. Singh, S., Marchant, R. Process Biochem. 1996, 31, 495.
29. Oakes, J., Gratton, P., Chem. Soc. 1998, 1857.
30. Oliveira, D.P. Dissertação de mestrado, FCFarmac, São Paulo, Brasil, 2005.
31. Poole, C., Prijatama, H., Rice, N. M., Miner. Eng. 2000, 13, 831.
32. Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Fuel. 1997, 76, 793.
33. Rayalu, S., Meshram, S. U., J. Hazard. Mater. 2000, 77, 123.
34. Sharma, A., Bhattacharyya, K.G., Indian J. Chem. Technol. 2005, 12, 285.

35. Zanoni, M.V.B.; Carneiro, P.A. *Ciência hoje*. 2001, 29,61.
36. Weber, W. J., Morris, J.C., *J. Sanit. Eng. Div.* 1963, 89, 31.

Tabela 1. Características gerais do Remazol vermelho RB

Nome genérico*	CI Reativo Vermelho 198
Cromóforo	Azo
Absorbância máxima no comprimento de onda	λ_{max} , nm 514-518
Massa Molecular	984,82 g/mol
Fórmula Química	$C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$
Classe	Reativo
Sistema Reativo	Monoclorotriazina+ Vinilsulfona

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para adsorção do RV sobre ZM-2

[RV] ($mg L^{-1}$)	$q_{e,exp}$ ($mg g^{-1}$)	Pseudo 2ª ordem				R_2	Difusão Intrapartí cula R_i
		Pseudo 1ª ordem R_1	K_2 ($g mg min^{-1}$)	h ($mg g mg^{-1}$)	$q_{e,calc}$ ($mg g^{-1}$)		
2	0,0530	0,429	$17,6 \times 10^{-1}$	$2,13 \times 10^{-3}$	0,0348	0,993	0,613
6	0,103	0,832	$1,82 \times 10^{-1}$	$1,95 \times 10^{-3}$	0,104	0,996	0,672
13	0,206	0,0568	$0,896 \times 10^{-1}$	$5,14 \times 10^{-3}$	0,239	0,998	0,930

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RV sobre a ZM-2

Langmuir			Freundlich		
Q_0 ($mg g^{-1}$)	b ($L mg^{-1}$)	R	K_f (*)	n	R
1,20	1,01	0,991	0,540	1,72	0,984

(*) ($mg g^{-1}$)($L mg^{-1}$)^{1/n}

Tabela 5. Comparação da capacidade de adsorção do RV em vários adsorventes

Adsorvente	Condições	Q ₀ (mg g ⁻¹)	Referências
Cinza leve	100 - 500 mg L ⁻¹ Tagit= 48 h 20 °C	47,26	Dizge et al.,2008
Carvão derivado do lodo de esgoto	10 - 750 mg L ⁻¹ Tagit= 48 h	12,7 - 25	Jindarom et al.,2007
poli(Tereftalato de Etileno) pós-consumo	5 - 5000 mg L ⁻¹ Tagit= 24 h 30 °C	5,3191	Alonso et al., 2005
ZM2	1,95 - 11,5 mg L ⁻¹ Tagit = 360 min	1,20	Este estudo

Tagit = tempo de agitação

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para o RV sobre ZM-2 na presença de NaCl e Na₂SO₄

NaCl (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q ₀ (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	K _f [*]	n	R
0	1,20	1,01	0,991	0,54	1,73	0,984
1	1,13	1,07	0,990	0,655	4,78	0,984
5	0,946	164,14	0,997	0,920	32,8	0,719
10	2,42	0,461	0,988	0,976	3,18	0,968

Na ₂ SO ₄ (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q ₀ (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	K _f [*]	n	R
0	1,20	1,01	0,991	0,54	1,73	0,984
1	1,27	0,410	0,878	0,466	2,92	0,861
5	1,99	0,628	0,993	0,921	3,87	0,971
10	1,99	0,737	0,997	0,972	3,98	0,994

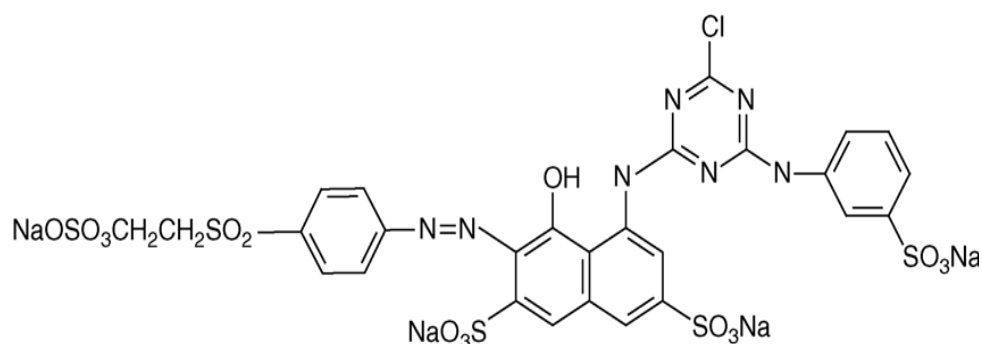


Figura 1. Estrutura química do corante RV

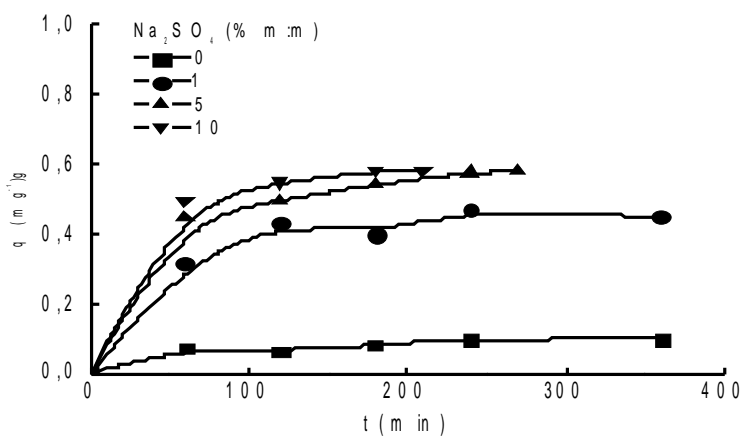
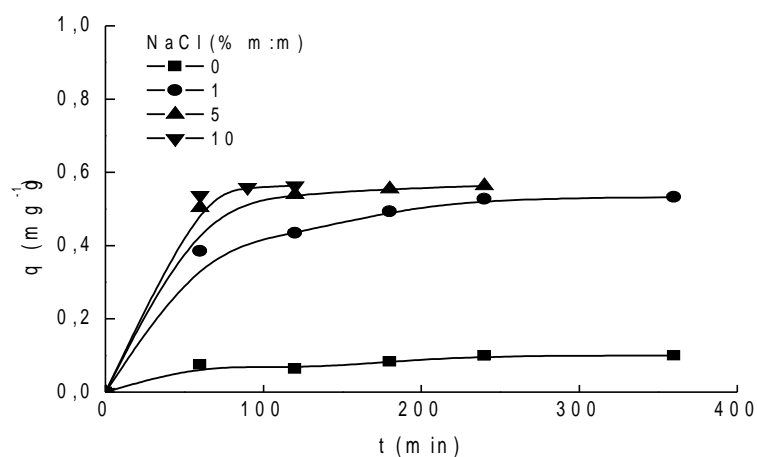


Figura 5. Efeito do tempo de agitação na remoção do RV sobre ZM-2 na presença de NaCl e Na₂SO₄ ([RV] = 6 mg L⁻¹; T = 25 °C; pH = 5)

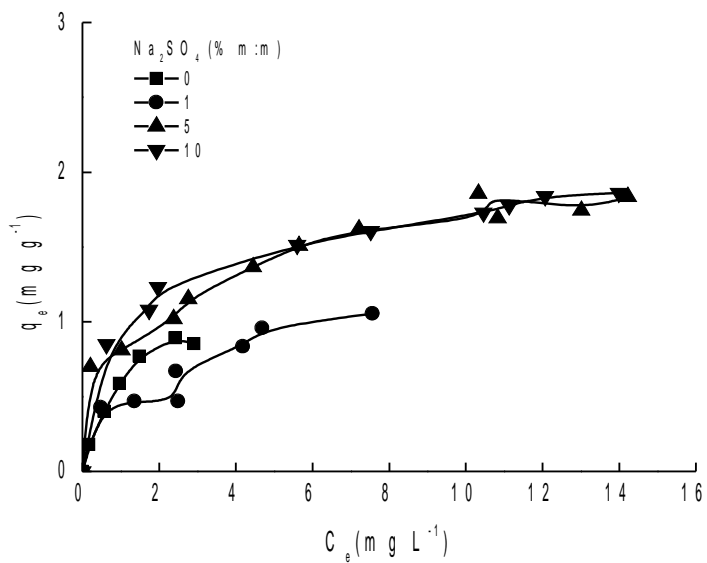
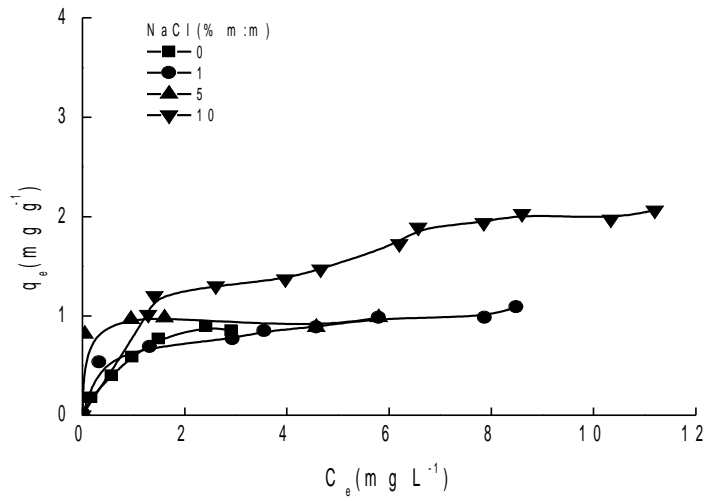


Figura 6. Isotherma de adsorção do RV sobre ZM-2 na presença de NaCl e Na₂SO₄ (T=25 °C; pH =5)



CALIBRAÇÃO DE UM TERMOPAR TIPO K PARA SER UTILIZADO EM UM SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS COM O ARDUINO



CALIBRATION OF A TYPE K THERMOCOUPLE FOR USE IN A DATA ACQUISITION SYSTEM WITH THE ARDUINO

ROMIO, Cristiane^{1*}; LORSCHTEITER, Thiago Aguirre²; SILVA, Isaac Newton Lima³;

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS. Faculdade de Engenharia, Engenharia Química. Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Bloco B - Sala 101. CEP: 90619-900 Porto Alegre - RS - Brasil.

² Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS. Faculdade de Engenharia, Controle e Automação. Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Bloco B - Sala 101. CEP: 90619-900 Porto Alegre - RS - Brasil.

³ Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PGTEMA. Avenida Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Bloco D - Sala 107. CEP: 90619-900 - Porto Alegre - RS. Brasil.

* Autor correspondente
e-mail: cristiane.romio@acad.pucrs.br

Received 23 November 2011; received in revised form 19 December 2011; accepted 03 January 2012

RESUMO

Termopares são sensores de temperatura muito utilizados, porém deve-se constantemente averiguar se os valores indicados por eles são confiáveis. Quando os limites de erro toleráveis forem ultrapassados ou quando se desejar aumentar a confiabilidade dos resultados, calibrações devem ser realizadas. Este trabalho abordou as principais fontes de erros nas leituras dos termopares e quais são os meios de corrigir as leituras. Por meio de uma calibração, foi realizada uma melhoria no *software* Arduino LDA que passou a incluir a Equação de ajuste de curva em seu código fonte, enviando ao sistema *Lorscheiter Viewer* informações correlacionadas com um instrumento de medição previamente calibrado por um laboratório certificado.

Palavras-chave: *Aquisição de dados, Arduino e MS-Visual Studio, Expressão gráfica de sinais analógicos, Medição de temperatura, Lorscheiter Viewer.*

ABSTRACT

Thermocouples are temperature sensors widely used, but the reliability of the values indicated by them must be constantly checked. When the tolerable error limits are exceeded or when one wishes to increase the reliability of results, calibration should be performed. This text will address what are the main sources of errors in thermocouples and what are the ways to calibrate them. By a calibration, it was performed an improvement in LDA Arduino software, which now includes the Equation of a fitting curve in your source code, sending information to the system *Lorscheiter Viewer* correlated with a measuring instrument calibrated by a certified laboratory.

Keywords: *Data acquisition, Arduino and MS-Visual Studio, Graphical expression of analog signals, Temperature measurement, Lorscheiter Viewer.*

INTRODUÇÃO

Termopares são sensores de temperatura amplamente utilizados devido à simplicidade de construção e operação, à fácil utilização e ao baixo custo. Porém, para que as medidas de temperatura sejam confiáveis, é necessário que constantemente se verifique se os valores de temperatura indicados por esses instrumentos estão dentro dos limites de erro toleráveis. Calibrações devem ser realizadas toda vez que esses limites forem ultrapassados ou quando se desejar aumentar a precisão das medidas.

A calibração de um instrumento consiste no conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, uma relação entre os valores fornecidos por um instrumento de medição e os estabelecidos por um padrão (INMETRO, 2009).

A seguir, será apresentada uma explanação sobre o funcionamento dos termopares para que se entendam quais são as principais fontes de erros nas medidas e como a calibração pode ser realizada.

TERMOPARES

Ao se conectar dois metais diferentes (ou ligas metálicas), tem-se um circuito tal que, se as junções forem mantidas em temperaturas diferentes, uma f.e.m. termoelétrica surgirá. Esse circuito é chamado de par termoelétrico ou termopar (PIRES *et al*, 2006). Essa f.e.m. é dita "tensão ou f.e.m Seebeck", em homenagem a Thomas Seebeck que, em 1821, descobriu esse fenômeno (chamado "Efeito Seebeck") (GÜTS e PAULO, 1998).

Se o circuito é interrompido em um ponto qualquer, pode-se medir, através de um voltímetro, uma diferença de potencial que é função da diferença de temperatura das duas junções e do tipo de material dos fios (GÜTS e PAULO, 1998). O termopar, portanto, difere da maioria dos outros sensores de temperatura, uma vez que sua saída não está diretamente relacionada à temperatura, mas sim ao gradiente de temperatura, ou seja, à diferença de temperatura ao longo do fio termopar. Conhecida a temperatura de uma das junções, pode-se, através da f.e.m. medida, saber a temperatura da outra junção (PIRES *et al*, 2006).

O circuito de um termopar é ilustrado na Fig. 1. Esse termopar é formado pelos metais A e B, unidos em suas extremidades. Uma junção é a de medição (também chamada de junta quente) e a outra é a junção de referência (ou junta fria) (MOREIRA, 2002). Ambas estão em ambientes isotérmicos, cada uma numa temperatura diferente (T_1 e T_2). O voltímetro V está medindo a diferença de potencial gerada.

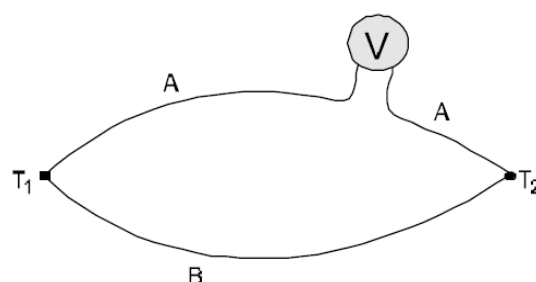


Figura 1 – O termopar
Fonte: GÜTS e PAULO, 1998

Procura-se manter a junta de referência em locais onde as flutuações de sua temperatura sejam pequenas, visto que podem causar erros nas aplicações práticas dos termopares (PIRES *et al*, 2006).

Quando um terceiro material homogêneo for adicionado a um circuito, a f.e.m. do mesmo não será afetada, desde que suas extremidades estejam a uma mesma temperatura. Ou seja, o termopar formado pelos materiais A e B não será afetado pela adição do material C, se $T_3 = T_4$ e $T_5 = T_6$, como está indicado na figura 2. É comum que se adicionem fios de materiais com grau de pureza inferior àqueles definidos por norma para fabricação de termopares com o objetivo reduzir o custo da instalação. Esses fios são chamados de fios de extensão (GÜTS e PAULO, 1998).

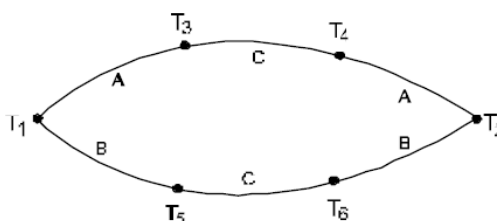


Figura 2 – Adição de fios intermediários

Fonte: GÜTS e PAULO, 1998

Atualmente, os principais termopares utilizados são os de tipo J (*ferro-constantan*), K (*cromel-alumel*), T (*cobre-constantan*), E (*cromel-constantan*) e os termopares nobres (que têm a platina como elemento básico) tipo S, R e B. (GRIZA *et al*) A escolha dos materiais depende da faixa de trabalho (máxima e recomendável), da precisão e da diferença de tensão gerada na faixa de trabalho, e da resistência dos materiais às condições de processo (PIRES *et al*, 2006).

CALIBRAÇÃO DE TERMOPARES

Todos os termopares em serviço estão sujeitos a desvios de calibração (IOPE). As principais fontes de incertezas em termopares são: introdução de fios de extensão entre o ponto de medição e a junção de referência (GÜTS e PAULO, 1998), não homogeneidade das ligas (IOPE) ou das emendas que se fazem entre o termopar e os fios de extensão (MOREIRA, 2002), tensões mecânicas nos fios, choques térmicos, exposição a altas temperaturas e a ambientes agressivos (IOPE). Genericamente, qualquer modificação na resistência dos fios de um termopar, causará discrepâncias entre os valores lidos pelo termopar e os valores reais de temperatura.

Essas incertezas podem ser bastante reduzidas calibrando-se o termopar na faixa de temperatura de uso. No caso do uso de fios de extensão, deve-se calibrar o sistema com estes fios (GÜTS e PAULO, 1998). A importância da verificação do termopar varia de acordo com a aplicação, mas a maioria tem por objetivo maior precisão (IOPE).

A calibração de sensores de temperatura pode ser realizada por métodos absolutos ou por métodos comparativos.

- Métodos Absolutos: Os métodos absolutos são aqueles em que o dispositivo a calibrar é imerso em um meio com temperatura intrinsecamente conhecida. Este meio, via de regra, é um ponto fixo de transformação de fase de substâncias puras. Como exemplos, podem ser citados o ponto tríplice da água, o ponto de gelo, o ponto de solidificação do zinco, etc. (TERMOPARES). Este é um método de extrema precisão, porém de dificuldade de realização, pois exige um laboratório altamente sofisticado, assim como instrumentos padrões para a leitura (IOPE).

- Métodos Comparativos: São métodos onde o sensor a calibrar tem sua indicação comparada com as de um padrão de referência, geralmente mais exato. O ensaio consiste em imergir ambos em um meio térmico uniforme e estável, cuja temperatura possa ser controlada na faixa requerida. A exatidão das calibrações realizadas através de métodos comparativos depende de parâmetros ligados ao meio térmico utilizado. Um bom meio deve garantir, da melhor maneira possível, que o padrão de referência e o sensor a calibrar estejam em equilíbrio térmico entre si (TERMOPARES). A aferição por comparação é um método suficientemente preciso e de relativa facilidade de obtenção, não exigindo laboratórios sofisticados como no caso da aferição por pontos fixos (IOPE).

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. LISTA DE MATERIAIS E SOFTWARES

1 computador com sistema operacional MS-Windows Xp (equivalente ou superior)¹;
Software MS-Visual C# 2010 Express² ou MS-Visual Studio³;
Software Arduino 0022⁴;
Software .NET Framework 4⁵;
MAX6675 Arduino library code⁶;
1 Arduino Mega 1280;
1 termopar tipo K ;
1 termômetro de mercúrio;
1 *shield* com o conversor A/D MAX6675;
Cabos e conectores em quantidade suficiente;
Equipamento para confecção de circuitos elétricos;
1 copo de *Becker* de 100ml;
Chapa de aquecimento com agitador magnético.

1 Vide referência do MS-Windows 7.

- 2 Vide referência do MS-Visual C# Express
- 3 Vide referência do MS-Visual Studio 2010.
- 4 Vide referência do Arduino 0022.
- 5 Vide referência do .NET Framework 4.0
- 6 Vide referência do MAX6675 Arduino library code

2.2. O MAX6675

O componente eletrônico, MAX6675, amplifica e faz conversão do sinal analógico, gerado pelo termopar, para um sinal digital de 12 bits, capaz de ser interpretado pelo Arduino.

A confecção da placa pode ser manufaturada (LORSCHETER *et al*, 2011a) ou fabricada por empresas especializadas. Um circuito elétrico é fornecido pelo fabricante do componente para alimentação e filtragem de ruído.

A medida efetuada é convertida e enviada para o micro-controlador e enviada em formato decimal para o computador.

2.3. Arduino Mega

Depois de conectado ao computador, utiliza-se o código Arduino L.D.A. 1.1 (LORSCHETER *et al*, 2011a), inserido no Ambiente de Desenvolvimento Integrado do Arduino, com algumas modificações (Código 1).

2.4. Utilizando o Lorscheiter Viewer Calibration

O aplicativo (Figura 3) é um *plugin* do *software* Lorscheiter Viewer (LORSCHETER *et al*, 2011b), desenvolvido para a calibração de termopares. Distribuído sob a licença GNU (2007), o *plugin* faz as leituras dos valores recebidos através do USB via Arduino para mostrar graficamente no Lorscheiter Viewer as diferença nas leituras em tempo real. Posteriormente, através de ajuste linear é calculado o coeficiente para correção do valor indicado pelo termopar.

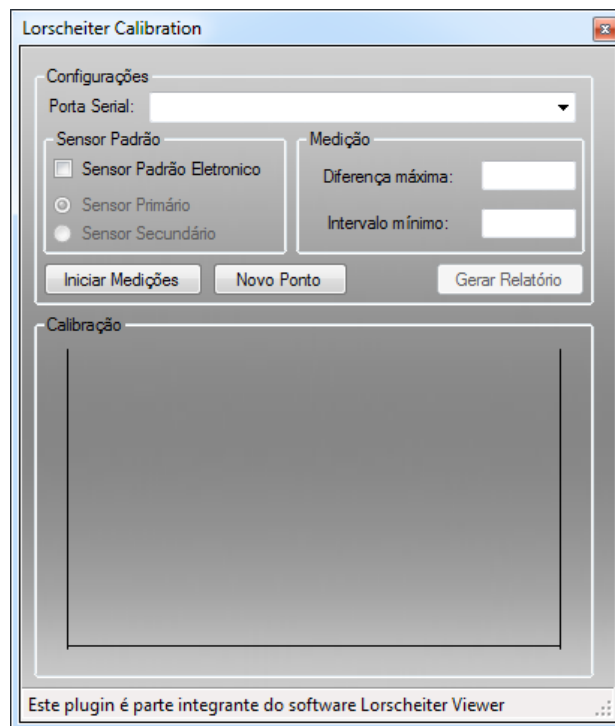


Figura 3 - Lorscheiter Viewer Calibration

2.5. Métodos

A placa A/D MAX6675A foi montada e o termopar foi conectado a esta. O A/D MAX6675 foi conectado ao Arduino e este ao computador.

O termopar e o termômetro padrão foram inseridos em um copo de *Becker* contendo água e dispostos um ao lado do outro, onde a diferença de temperaturas seria mínima ou desprezível, conforme a Figura 4.

Selecionou-se a porta serial que seria utilizada; a diferença máxima seria a máxima diferença entre o padrão e o termopar a ser calibrado. A calibração foi iniciada, assim como o aquecimento e a agitação da água contida no *Becker*.

Foram lidas as temperaturas indicadas pelo termopar e pelo termômetro ao longo do aquecimento da água de 9 até 80°C. Depois disso, foi realizado um ajuste linear a fim de corrigir os valores de temperatura lidos pelo termopar de acordo com os indicados pelo termômetro padrão.

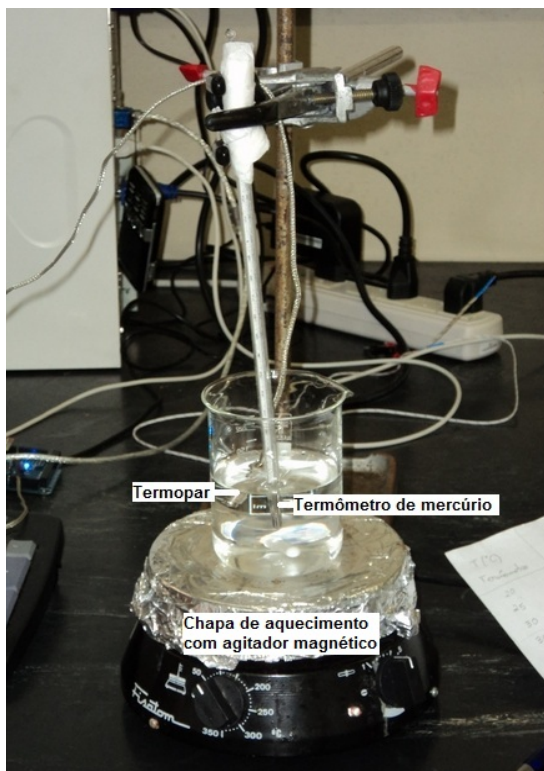


Figura 4 – Disposição dos instrumentos de medição de temperatura

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela 1, estão apresentadas as temperaturas indicadas pelo sensor padrão e pelo termopar e as diferenças entre elas.

Tabela 1 – Temperaturas lidas pelo padrão e pelo termopar

Temperatura lida pelo termopar (°C)	Temperatura lida pelo sensor padrão (°C)	Diferença de temperatura (°C)
12,5	9	3,5
19,15	15	4,15
23,75	20	3,75
28,75	25	3,75
33,25	30	3,25
38,75	35	3,75
43,25	40	3,25
48,75	45	3,75
53,75	50	3,75
58,25	55	3,25
63,75	60	3,75
68,75	65	3,75
74,25	70	4,25

79,25	75	4,25
84,75	80	4,75

O ajuste linear dos dados forneceu a Equação 1:

$$T = 0,9907 \cdot T_0 - 3,3401 \text{ (Equação 1)}$$

Onde T_0 é a temperatura indicada pelo termopar e T é a temperatura corrigida (que seria indicada pelo sensor padrão).

O coeficiente de determinação do ajuste foi 0,9997, indicado que a equação é adequada para corrigir os valores de temperatura indicadas pelo termopar na faixa de temperatura em que se realizou a calibração.

A curva de ajuste linear, a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2) dos dados experimentais estão ilustrados no Gráfico 1.

CONCLUSÕES

A calibração de sensores de temperatura pode ser realizada por métodos absolutos ou por métodos comparativos. Esta deve ser realizada para que as medidas de temperatura forneçam valores confiáveis. Os termopares estão sujeitos a desvios de calibração com o uso; quando a resistência elétrica de seus elementos for modificada, portanto podem indicar valores de temperatura diferentes dos que deveriam.

A calibração do termopar tipo K foi realizada, por um método comparativo, corrigindo os valores obtidos a partir dele com os obtidos por um sensor padrão, no caso, um termômetro de mercúrio (calibrado pelo LABELO³). A calibração realizada foi satisfatória, pois os valores apresentados pelo termopar passaram a ser muito próximos dos valores apresentados pelo termômetro de referência. Este método de calibração deve ser aplicado sempre que necessário e não houver a necessidade da calibração ser feita por um laboratório certificado.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) da PUCRS.

³ LABELO - Laboratórios Especializados em Eletro-Eletrônica, Calibração e Ensaios.

REFERÊNCIAS:

1. INMETRO, Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008), 1ª edição brasileira, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/VIM_2310.pdf>. Acesso em Novembro 2011.
2. PIRES, D. P. L., AFONSO, J. C., CHAVES, F. A. B., A termometria nos séculos XIX e XX, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 101 - 114, 2006. Disponível em: <http://sbfisica.org.br/rbef/pdf/v28_101.pdf>. Acesso em Novembro 2011.
3. GÜTS, S., PAULO, V. DE, Instrumentação em ciências térmicas, 1998. Disponível em: <<http://emc.ufsc.br/labtermo/Pdf/apostilainstrum.pdf>>. Acesso em Novembro 2011.
4. MOREIRA, L., Medição de temperatura usando-se termopar, **Cerâmica Industrial**, Setembro / Outubro, 2002. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v07n05/v7n5_6.pdf>. Acesso em Novembro 2011.
5. GRISA, E., SUZIN, E., FREIER, R., Sensores de Temperatura. Disponível em: <<http://hermes.ucs.br/ccet/demc/vjbrusam/inst/temp1.pdf>>. Acesso em Novembro 2011.
6. IOPE, Aferição de termopares. Disponível em: <http://www.iope.com.br/3ia7_termopares.htm>. Acesso em nov 2011.
7. TERMOPARES, Técnicas de calibração. Disponível em: <<http://www.termopares.com.br/calibracaotctecnicas/index.asp>>. Acesso em nov 2011.
8. MS-Windows 7. Disponível em: <<http://windows.microsoft.com/pt-BR/windows/home>>. Acesso em Novembro 2011.
9. MS-Visual C# Express. Disponível em: <<http://www.microsoft.com/visualstudio/en-us/products/2010-editions/visual-csharp-express>>. Acesso em Novembro de 2011.
10. MS-Visual Studio 2010. Disponível em: <<http://www.microsoft.com/visualstudio/pt-br>>. Acesso em Novembro de 2011.
11. Arduino 0022. Disponível em: <<http://arduino.cc/en/Main/Software>>. Acesso em Novembro 2011.
12. .NET Framework 4.0. Disponível em: <<http://msdn.microsoft.com/pt-br/netframework/default.aspx>>. Acessada em Novembro 2011.
13. MAX6675 Arduino library code. Disponível em: <<https://github.com/adafruit/MAX6675-library>>. Acesso em Novembro 2011.
14. LORSCHTEITER, T. A.; PAIN, J. P. S.; DE BONI, L. A. B.; SILVA, I. N. L. Utilização do MS-Visual Studio e do Arduino para medições de temperatura, **Tchê Química**, Porto Alegre, v. 8, n. 16, p. 61, 2011a.
15. LORSCHTEITER, T., PAIM, J. P., DE BONI, L. A. B., Lorscheiter Viewer Scientific Software, 2011b. Disponível em: <<http://www.lviewer.tk/>>. Acesso em Novembro 2011.
16. GNU Free Documentation License. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/GNU_Free_Documentation_License>. Acesso em Novembro de 2011.

Código 1 (inserido no Arduino)

```
/*  
ARDUINO L.D.A. (Leitor de Dados do Arduino) 1.1.  
(Julho, 2012)
```

```
Este programa envia dados de vários sensores  
através da porta serial em 115200 bauds na forma de  
vetores para serem graficamente representados em  
um PC pelo programa Lorscheiter Viewer 1.2 (ou  
superior ou equivalente)
```

Referências do programa estão disponíveis em:

```
*http://www.ladyada.net/learn/sensors/thermocouple.html
```

```
*http://people.rit.edu/lffeee/Processing\_Display\_Analog\_Signal\_Fuller.pde
```

*http://www.interactiondesign.se/wiki/courses:2010.12.01.intro_prototyping

Copyright (C) <2011> <Luis Alcides Brandini De Boni>
labdeboni@gmail.com

This program is free software: you can redistribute it and/or modify it under the terms of the GNU General Public License as published by the Free Software Foundation, either version 3 of the License, or any later version.

This program is distributed in the hope that it will be useful, but WITHOUT ANY WARRANTY; without even the implied warranty of MERCHANTABILITY or FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the GNU General Public License for more details.

You should have received a copy of the GNU General Public License along with this program. If not, see <<http://www.gnu.org/licenses/>>.

```
*/  
  
//The comments inside the code are not translated yet.  
  
#include "max6675.h" //chama a biblioteca do  
MAX6675, que foi previamente  
//instalada na pasta "libraries" do IDE do  
Arduino.  
  
//Primeiro termopar  
int thermoDO = 4; //DO (Saída de dados)  
int thermoCS = 5; //CS (chip select)
```

```
int thermoCLK = 6; //CLK (Relógio)  
  
MAX6675 thermocouple(thermoCLK, thermoCS,  
thermoDO); // termopar 1  
//Primeiro termopar  
int vccPin = 3;  
int gndPin = 2;  
  
void setup() {  
  Serial.begin(115200);  
  // Configura os pinos do Arduino como GND e VCC  
  pinMode(vccPin, OUTPUT); digitalWrite(vccPin,  
HIGH);  
  pinMode(gndPin, OUTPUT); digitalWrite(gndPin,  
LOW);  
}  
  
void loop() {  
  Serial.print(thermocouple.readCelsius()); // termopar  
  1  
  Serial.println( );  
  
  double curvaCalibrada =  
thermocouple.readCelsius();  
  double readCelsiusX = (0,9907* curvaCalibrada -  
3,3401);  
  Serial.print(readCelsiusX); // termopar 1  
  Serial.println( );  
  
  delay(1000);  
}
```

Curva de calibração do termopar tipo K

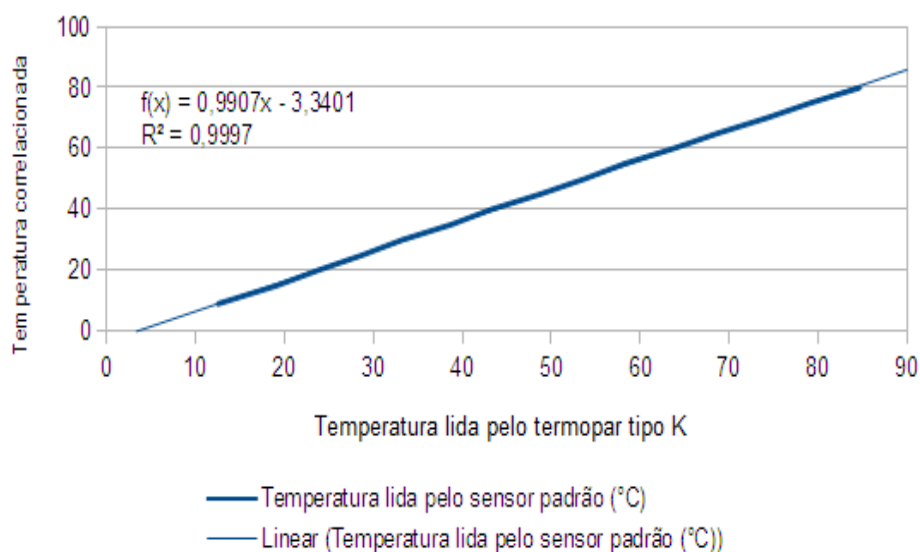


Gráfico 1 – Curva de ajuste linear

Agenda

BIOCOM - 5º SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Data: 21 e 23 de março de 2012

Local: Canoas/RJ (Universidade Luterana do Brasil – ULBRA) – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/biocom/>

E-mail: secretaria@abq.org.br

Telefone: (21) 2224-4480

Fax: (21) 2224-6881

SIMPEQUI - 10º Simpósio Brasileiro de Educação Química

Data: 29 a 31 de julho de 2012

Local: Teresina/PI – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/simpequi/>

E-mail: secretaria@abq.org.br

Telefone: (21) 2224-4480

Fax: (21) 2224-6881

VIII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental

Data: 11 a 13 de junho de 2012

Local: Porto Alegre/RS (Centro de Eventos da PUCRS) – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: <http://www.abes-rs.org.br/qualidade2012/>

E-mail: qualidade@officemarketing.com.br

Telefone: (51) 2108-3111

5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel

Data: 16 a 19 de abril de 2012

Local: Centro de Convenções de Salvador/BA – BRASIL

Realização: G-Óleo

Informações: <http://oleo.ufla.br/site/evento>

E-mail: congresso2012@oleo.ufla.br

Telefone: (35) 3829-1364

X ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE

Data: 18 e 19 de maio de 2012

Local: Araraquara/SP – BRASIL

Realização: Sociedade Brasileira de Catálise – Grupo Regional 3

Informações: <http://www.xercat.iq.unesp.br/?pg=home>

E-mail: secretaria@sbcat.org

Simpósio sobre Secagem da Madeira

Data: 12 e 13 de abril de 2012

Local: Universidade Federal de Pelotas

Informações: <http://wp.ufpel.edu.br/simposecagem/>

I Simpósio de Avicultura do Nordeste

Data: 28 a 30 de março de 2012

Local: Hotel Ouro Branco, João Pessoa-PB

Informações: <http://getaufpb.org/web>

Reciclagem de Materiais e Resíduos

Data: 14/05/2012 a 15/05/2012

Local: Sede da ABM – Rua Antônio Comparato, 218 – Campo Belo – São Paulo

Informações: <http://www.abmbrasil.com.br> | tel. (11) 3675-6046

... a química da comunicação

identidade visual corporativa	mídia audiovisual
- logomarcas	- comerciais
- manual de identidade visual	- spots
	- vts
mídia impressa	- jingle
- material de expediente	
- folders	mídia digital
- flyers	- webdesign
- catálogos	- news letter
- portfólios	- blog
- revistas e livros	- email
- cartões de visita e comemorativos	- popup
- banners, outdoors e frontlight	- site
- anúncios	
- brindes	pesquisa
- certificados	- de mercado
- displays	- de satisfação
- mala-direta	- política

PLENA
comunicação e propaganda
54.3242.5080 | 54.9122.9193
av. borges de medeiros | sala 04 | espaço domus | nova prata | rs
www.plenapublicidade.com.br

Instruções para publicação

Artigos originais devem ser enviados por meio eletrônico para o endereço disponibilizado no [site da revista](#). Deve ser utilizado o *template* disponibilizado no site ([.DOC](#); [.ODT](#); [DOCX](#)).

Instructions for publications

Original papers should be sent electronically to the address provided on the [journal's website](#). The template available on the site should be used ([.DOC](#); [.ODT](#); [DOCX](#)).

NOTAS RÁPIDAS/SHORT REPORTS

Diesel menos poluente é obrigatório em todas as regiões do país - Começa hoje a obrigatoriedade de distribuição de combustível com baixo teor de enxofre – 01/01/2012 (Jornal zero hora – porto alegre/rs)

“A partir deste domingo é obrigatória a distribuição do óleo diesel S50, com baixo teor de enxofre, em todas as regiões do país. Além de ser menos poluente, o combustível é indispensável para o funcionamento dos motores comerciais pesados, como caminhões e ônibus, fabricados a partir de 2012 e vendidos no mercado interno brasileiro. O diesel S50 contém teor de enxofre de 50 miligramas por quilo de combustível (mg/kg) – 50 ppm - bem menor do que o S500 e o S1800, os mais comercializados atualmente, com teor de enxofre mais de 10 vezes superior. Nos novos motores, o diesel S50 deve reduzir em até 80% as emissões de materiais particulados e em 98% as de óxidos nitrosos. Em motores, no entanto, a redução das emissões será limitada a até 15%, o que deve ser resolvido ao longo do tempo com a renovação da frota. Atualmente, existem cerca de 2,3 milhões de veículos pesados em circulação no Brasil. A estimativa da Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea) é de que serão vendidos entre 160 mil e 170 mil em 2012. No Rio Grande do Sul, está em andamento uma obra para aumentar a capacidade de produção de um tipo de óleo diesel ainda menos poluente, o S10. Quando a ampliação da unidade de hidrotamento da Refinaria Alberto Pasqualini, em Canoas, for concluída, a capacidade de produção do combustível será de 6 milhões de litros por dia. O investimento no projeto é de R\$ 1,624 bilhão.”

Apenas para fins de comparação, em países como a Suécia e a Alemanha, os índices de enxofre permitidos pela legislação variam de 2 a 5 ppm, ou seja, embora estejamos evoluindo ainda estamos muito longe de padrões de qualidade praticados na Europa. De qualquer forma, já é um belo progresso tendo em vista que o diesel mais comercializados aqui no Brasil até 31 de dezembro de 2011 apresentavam índices de enxofre de 500 e 1.800 ppm.

Eduardo Goldani

Explodir o caminho do ponto A ao ponto B

É o melhor uso do dinheiro público?

Recentemente os EUA e a Rússia iniciaram a construção dos respectivos escudos antimísseis, visando destruir mísseis balísticos intercontinentais armados com ogivas termonucleares, lançados em uma guerra futura por um inimigo que ainda esta por surgir. Neste cenário, são investidos milhões de dólares na construção de sistemas em terra, ar, mar e até no espaço para localizar e destruir tais armas.

Sem dúvida, a prevenção é um ótimo investimento, todavia, com o propósito de valorizar o dinheiro de seus contribuintes, seria interessante esclarecer com antecedência as questões a seguir:

a) *Supondo que os sistemas tendem a funcionar bem para abater um ou mais mísseis disparados do ponto A para o ponto B em trajetória balística, o que aconteceria caso os mísseis não viajassem em trajetória balística? O sistema funcionaria? E como estes sistemas reagiriam ao conceito de “explodir o caminho” do ponto A ao ponto B?*

b) *Com a possibilidade cada vez mais real dos ativos espaciais (satélites) e computadores militares serem hackeados, um míssil disparado do ponto A em direção ao ponto B pode ser abatido pelo escudo antimísseis de propriedade do território A, neutralizando um ataque efetivo ou uma retaliação em escala total. Isso tenderia a provocar o término de tal guerra, mas também poderia ser classificado como uma falha lamentável no sistema de escudos antimísseis?*

c) *Existem nações C, D, E e F que poderiam interferir de várias formas no controle dos sistemas de armas espalhados pelo globo. Então, levanta-se uma das questões mais interessantes no momento crítico: quem garante que a nação A ou a nação B estará no pleno controle de seus sistemas de armas?*

Em suma, talvez fosse mais interessante investir este dinheiro em outras áreas, como a construção de ferrovias, desenvolvimento de novas fontes de energia, educação, saúde, empregos, etc... Considerando-se que tais sistemas de armas não foram construídos no passado, talvez eles não devam ser construídos.

Luis De Boni

Irã

Poucos dias após escrever minhas anotações sobre os escudos antimísseis que estão em desenvolvimento por grandes potências, ocorreu um fato histórico que eleva ainda mais as dúvidas sobre o controle dos ativos especiais. De acordo com fontes Iranianas, um *drone* (avião não-tripulado), modelo RQ-170 *Sentinel* de propriedade do governo dos EUA, foi capturado pelas unidades de guerra eletrônica daquele país. Se tal fato é verídico, este foi sem dúvida um evento ímpar na história dos aviões não-tripulados. É provável que os próximos passos do Irã incluam: a) Determinar a composição química do revestimento do *drone* (que eleva sua capacidade de invisibilidade aos radares); b) Copiar e aprimorar as turbinas (a exemplo do caça HESA *Saeqeh*, desenvolvido sob a plataforma do caça F-5 *Tiger*); c) Decriptar o *software* de controle (resultados imprevisíveis) e d) Equipar suas próprias forças armadas com modelos modificados do *drone*. Este evento levanta também outras questões como: a) O Irã poderá capturar outros aviões similares? b) O Irã compartilhará os conhecimentos adquiridos com o *drone* com outras nações como China, Rússia, Índia e/ou Venezuela? c) Quais rumos tomarão os programas de *drones* ao redor do mundo? d) Quem está no controle dos *drones*?

Luis De Boni

BRASIL 1

No Brasil discuti-se a implementação da Lei da Palmada. Neste cenário, destaca-se a presença do Senador Magno Malta, que tem prestado declarações que ajudam a manter a esperança de que a racionalidade será preservada no Brasil. Conforme as palavras do Senador:

“Sempre provei para população, que família estruturada reflete uma sociedade também estruturada. Filhos tem que ser educados pelos pais. Não podemos interferir na educação e nos bons costumes familiares. É lógico, que sou contra qualquer tipo de violência, mas Deus permitiu as mães corrigirem os filhos com palmadas. Este tipo de correção é também uma forma de amor. É melhor fazer uma criança chorar, do que ter que

chorar no futuro”.

E de acordo com o Pastor Silas Malafaia “*essa lei da palmada é mais uma palhaçada de deputado que não tem o que fazer e não entende nada de educação de filho*”.

Fontes: <http://www.magnomalta.com/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=2471:magno-malta-lei-da-palmada-nao-tem-futuro-no-senado-federal&catid=27:outras-notas&Itemid=45>; <<http://noticias.gospelmais.com.br/silas-malafaia-lei-palmada-palhacada-deputado-28427.html>>.

Luis De Boni

BRASIL 2

Recomenda-se a leitura da matéria “**Barbas de molho**”, publicada pelo Valor On-line em <<http://www.valor.com.br/opiniao/1107956/barbas-de-molho>>.

Luis De Boni