

Monografia de Graduação

Índice de qualidade de água da lagoa de baixo contaminada com efluente da indústria de petróleo

Manoel Reginaldo Fernandes

Natal, fevereiro de 2003

Esta monografia é dedicada:

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar e concluir este trabalho.

Aos meus pais Eptácio e Raimunda e a minha família, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Henio Normando de Souza Melo o meu agradecimento pela amizade, orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

A mestranda Anita Maria Lima pela colaboração e informações no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Afonso Avelino Dantas Neto, coordenador do PRH 14 que dedicou seu tempo compartilhando suas experiências, contribuindo para minha formação acadêmica.

A PETROBRAS – UN-RNCE.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, por incentivar os estudos nas áreas de Meio Ambiente, Petróleo e Gás Natural.

Aos amigos de graduação, que durante cinco anos se fizeram presentes nos estudos.

ÍNDICE

Capítulo I	6
1. Introdução.....	7
Capítulo II	9
2.1 – Água Industrial	10
2.1.1 - <i>Impurezas</i>	10
2.1.1.2 – Sais dissolvidos.....	11
2.1.1.3 – Bases e Ácidos.....	12
2.1.1.4 – Gases Dissolvidos.....	12
2.1.1.5 – Materiais em Suspensão.....	14
2.1.1.5 – Crescimento Biológico.....	14
2.1.1.6 – Velocidade de Circulação.....	15
2.1.1.6 – Temperatura.....	15
2.1.2 – <i>Água de Sistema de Refrigeração</i>	15
2.1.2.1 – Corrosão.....	15
2.1.2.2 – Proteção Contra Corrosão.....	15
2.1.3 – <i>Lagoa de Baixo</i>	16
2.1.3.1 - Descrição da Localização da Lagoa.....	16
Capítulo III	17
3.1 – Metodologia para Determinação das Amostras	18
3.2 – Metodologia experimental	18
3.2.1 – <i>Alcalinidade Total</i>	18
3.2.2 – <i>Cloretos</i>	19
3.2.3 – <i>pH</i>	19
3.2.4 – <i>Cálcio</i>	19
3.2.5 – <i>Sulfato</i>	20
3.3 – Análises Complementares	20
3.3.1 – <i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	20
3.3.2 – <i>Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)</i>	21
3.3.3 – <i>Sólidos Totais</i>	21
3.3.4 – <i>Turbidez</i>	22

3.3.5 – <i>Condutividade</i>	22
3.3.6 – <i>Fosfatos</i>	22
3.3.7 – <i>Nitrito</i>	23
3.3.8 – <i>Nitrato</i>	23
3.4 – Método do Cálculo	24
Capítulo IV	26
4.1– Resultados e Discursões	27
Capítulo V	31
4 - Conclusões	32
5 - Bibliografia	34

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Na indústria, de modo geral, a água pode ser matéria prima que se junta a outras para criar produtos acabados, ou ser utilizada como meio de transporte, como agente de limpeza em sistema de refrigeração, como fonte de vapor e produção de energia. Atualmente, os poluentes industriais que mais preocupam são os orgânicos, especialmente os sintéticos e os mais pesados. A poluição por matérias orgânicas vem crescendo muito, principalmente a partir do fim da segunda guerra mundial, com a expansão acelerada da indústria petroquímica. (Braile, 1979)

A poluição provocada pela indústria petroquímica, não pode ser medida em termos de níveis quantitativos de contaminação específicos, mas por métodos genéricos de caracterização. Na indústria petroquímica, as informações disponíveis são muito escassas e imprecisas.

De acordo com Branco et al (1991), os critérios de qualidade da água especificam concentrações e limites de alguns parâmetros que interferem na manutenção do ecossistema aquático e na proteção da saúde humana. Alguns parâmetros podem apresentar mais de um critério de controle, dependendo do uso e das condições naturais da água, como, por exemplo, da dureza, alcalinidade e pH da água, se o uso vai ser para consumo humano, se haverá consumo humano da parte da biota ou se o curso d'água será utilizado para recreação ou ainda para utilização em processos industriais.

O controle da poluição de águas residuárias da indústria petroquímica, depende dos processos industriais geradores do efluente, dos métodos disponíveis para projetar os tratamentos necessários e, finalmente, do impacto dos resíduos após o tratamento no meio ambiente. (Braile, 1979)

A água é muito usada industrialmente em sistemas de refrigeração ou de geração de vapor. Nesses sistemas seu emprego é importante e freqüente, conseqüentemente devem ser consideradas as possibilidades de corrosão dos equipamentos, como trocadores ou permutadores de calor, caldeiras, nos quais se processam as trocas térmicas.

Dentro deste contexto, a determinação de índices que possibilitem a classificação adequada da água quanto ao aspecto corrosivo, incrustante e a multiplicidade de espécies aquáticas é uma importante informação quando se pretende a reutilização para uso na indústria.

O estudo foi realizado na lagoa de baixo que recebe parte dos efluentes da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) do Pólo Industrial de Guamaré com a coleta de água de 20 estações, em duas profundidades que foram analisadas no laboratório para a determinação dos parâmetros que possibilitou a determinação dos índices de Larson e Langelier. Os índices Larson e Langelier são usados para determinar a agressividade natural da água. Os parâmetros foram determinados de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS E MÉTODOS DA LITERATURA

2.1 – Água Industrial

A água é uma das substâncias de maior importância dentro das diferentes indústrias, podendo ser considerada como componente básico da maioria das grandes indústrias que podem utilizá-la com diferentes finalidades, como: reagente, solvente, refrigerante e na produção de vapor.

Como reagente, por exemplo, pode ser citada a sua utilização na produção de ácido sulfúrico e de hidrogênio. Como solvente é muito usada em operações de limpeza e em fabricação de bebidas.

A água é muito usada industrialmente em sistemas de refrigeração ou de geração de vapor. Nesses sistemas seu emprego é importante e freqüente, conseqüentemente devem ser consideradas as possibilidades de corrosão dos equipamentos, como trocadores ou permutadores de calor, e caldeiras, nos quais se processam as trocas térmicas.

2.1.1 - Impurezas

A água, quimicamente pura, é constituída de moléculas, que se apresentam associadas devido às ligações por pontes de hidrogênio. Todas as outras substâncias presentes, dissolvidas ou em suspensão, podem ser consideradas impurezas, como: sais, ácidos, bases e gases dissolvidos, material em suspensão e microorganismos. De acordo com o fim a que se destina, deve-se condicionar a água de maneira a se evitar não só problemas de utilização como também de corrosão, decorrentes dessas impurezas.

Em águas industriais, deve-se considerar a possibilidade da ação combinada de solicitações mecânicas e meio corrosivo. Nesses casos, os materiais metálicos em contato com líquidos em movimento podem apresentar corrosão acelerada pela ação conjunta de fatores químicos e mecânicos como erosão, turbulência e cavitação.

As impurezas podem ocasionar deterioração dos equipamentos e tubulações, nas quais há circulação de água.

Os fatores que mais influenciam na ação corrosiva da água são: sais dissolvidos, ácidos e bases, gases dissolvidos, materiais em suspensão, crescimento biológico, velocidade de circulação, temperatura e solicitações mecânicas.

2.1.1.2 – Sais dissolvidos

Os sais dissolvidos podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Entre os sais que influenciam com maior frequência os processos de corrosão, estão: cloretos, sulfatos, sais hidrolisáveis, sais oxidantes e bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro.

O íon cloreto, é de altíssima mobilidade, daí o mesmo se concentra nas superfícies, formando depósitos, o que propicia a reação de hidrólise do mesmo com a formação de HCl e conseqüentemente a redução do pH.



O FeCl₂ sofrerá hidrólise gerando mais ácido:



Pelas reações acima se conclui que o processo é cíclico, o que explica a corrosão acelerada a qual produz grandes alvéolos e perfurações no equipamento gerador de vapor.

No caso da presença de íons sulfatos, SO_4^{2-} , deve-se considerar a possibilidade de ocorrência de corrosão microbiológica, originada por bactérias redutoras de sulfato, como a *Desulfovibrio desulfuricans*, que agem como despolarizadores catódicos, acelerando, portanto o processo corrosivo.

A presença dos sais oxidantes na água pode provocar despolarização ou passivação. Os sais de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} , são bons despolarizantes, acelerando, portanto o processo corrosivo. São passivadores e bons inibidores os cromatos e dicromatos de sódio ou de potássio, nitrito de sódio e molibdato de sódio.

Os sais, geralmente de cálcio, de magnésio, quando dissolvidos na água, caracterizam o tipo de água chamada água dura. Quando esses sais se apresentam sob a forma de sulfatos ou cloretos, geralmente, a *dureza* da água é chamada *permanente* e quando se apresenta sob a forma de bicarbonato tem-se a *dureza temporária* ou *carbonática*. Aquecendo-se uma água com dureza temporária observa-se uma deposição de uma camada constituída principalmente de carbonato de cálcio, que pode agir como uma barreira contra a difusão do oxigênio dissolvido para a superfície metálica. A decomposição dos bicarbonatos de cálcio e de magnésio se realizam de acordo com as reações:





2.1.1.3 – Bases e Ácidos

Estas substâncias, quando presentes em água, geralmente modificam o valor do pH e têm, influência no processo corrosivo.

O alumínio e suas ligas são resistentes à ação oxidante dos ácidos formando camada protetora de óxido de alumínio, mas não resistem ao ácido clorídrico. Não resistem também a pH elevados, formados por bases fortes como hidróxido de sódio ou potássio. O chumbo e suas ligas resistem ao ácido sulfúrico, devido à formação de camada de sulfato de chumbo insolúvel e protetora, mas não resistem às bases fortes, formando plumbitos e plumbatos solúveis. No ferro e suas ligas a corrosão aumenta em pH menor que 4, diminuindo com a elevação do pH. Os aços inoxidáveis podem resistir ao ácido nítrico, mas não resistem ao ácido clorídrico.

2.1.1.4 – Gases Dissolvidos

Os gases mais comumente encontrados na água são: oxigênio(O_2), gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2), trióxido de enxofre (SO_3), amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2).

O oxigênio é considerado como um fator de controle do processo corrosivo, podendo acelerá-lo ou retardá-lo. Acelera no caso de agir como despolarizante na área catódica, na qual em meio não-aerado ocorre a reação:



e o hidrogênio formado pode polarizar o sistema diminuindo a velocidade da reação e conseqüentemente do processo corrosivo. Entretanto, se houver presença de oxigênio, esse irá exercer uma ação despolarizante, reagindo com o hidrogênio e acelerando o processo corrosivo.

A presença de gás sulfídrico na água é geralmente devida a causas puramente química ou biológica. Esse gás, dissolvido na água, pode causar ação corrosiva sobre o ferro, aço e outros metais, com formação de sulfetos.



A remoção do gás sulfídrico pode ser feita através de aeração, redução de pH, cloração e resinas trocadoras.

Os gases SO_2 e SO_3 , dissolvidos na água, ocasionam a redução do pH, porque formam ácido sulfuroso e sulfúrico, respectivamente, acelerando o processo corrosivo devido à ação desses ácidos sobre os metais.

A presença de amônia, na água para uso industrial, pode causar corrosão em ligas de cobre e zinco, pois ocorre formação de complexos solúveis:



O dióxido de carbono, solubilizado em água, forma o ácido carbônico que, mesmo sendo um ácido fraco, ocasiona uma diminuição do pH, podendo tornar a água agressiva.

A ação do dióxido de carbono está diretamente ligada ao teor de bicarbonato, que geralmente está sob a forma de bicarbonato de cálcio. Para se estabilizar este sal é necessário um excesso de dióxido de carbono em solução e a concentração necessária depende de outros constituintes da água e da temperatura. As quantidades de dióxido de carbono, CO_2 , na água, podem ser classificadas como:

- Quantidade necessária para formar carbonato.
- Quantidade necessária para converter carbonato a bicarbonato.
- Quantidade necessária para manter em solução o bicarbonato de cálcio.
- Excesso sobre os três anteriores.

A precipitação do carbonato de cálcio depende do teor de cálcio, da alcalinidade, dos sólidos totais dissolvidos e da temperatura.

Para se usar águas na geração de vapor e refrigeração é necessário se conhecer alguns parâmetros que identificam problemas normalmente encontrados em sistemas de água de resfriamento, tais como: corrosão, incrustação ou depósitos e crescimento microbiano. Estes podem reduzir a eficiência operacional e aumentar os custos de manutenção industrial.

Os Índices de Larson e de Langelier são usados para determinar a agressividade natural de uma água.

O índice de Larson (I.L.) é utilizado para verificação da corrosividade potencial de águas, na faixa de pH entre sete e oito, e sob condições aeróbias. Águas com I. L. em torno de 0,1 não tem tendências corrosivas.

O índice de Langelier, também conhecido como índice de saturação (I. S.), é utilizado para avaliar a tendência de precipitação ou dissolução de carbonato de cálcio em água sob tratamento. A precipitação do carbonato de cálcio depende dos seguintes fatores: teor de cálcio (CaCO_3), alcalinidade, sólidos totais dissolvidos e temperatura. Águas agressivas dissolverão o carbonato de cálcio na faixa de pH entre 6,5 e 9,5.

Se o I. S. for maior que zero, haverá precipitação do carbonato de cálcio e a água será incrustante, se apresentar valores menores que zero, haverá dissolução do carbonato, indicando água agressiva ao carbonato de cálcio. Quando o índice for igual a zero, ocorrerá o equilíbrio de saturação, não havendo formação de crosta.

2.1.1.5 – Materiais em Suspensão

Geralmente a água contém as mais diversas partículas em suspensão, as quais necessitam ser removidas a fim de tornar a água adequada para uso industrial. Essas partículas podem se depositar nos tubos dos trocadores, reduzindo a eficiência térmica do equipamento, e também originar corrosão sob depósito, devido à formação de pilhas de aeração diferencial. Essas partículas também influenciam no tratamento indicado para a água de refrigeração como, por exemplo, no controle de pH e dureza.

A fim de tornar a água livre de sólidos suspensos usa-se, previamente ao tratamento para evitar corrosão, o processo de clarificação geralmente feito com sulfato de alumínio, tendo-se a floculação, coagulação, decantação e filtração.

2.1.1.5 – Crescimento Biológico

O desenvolvimento de processos biológicos nas águas industriais pode causar:

- Crescimento de algas, limos e fungos;
- Formação de meio ácido: bactérias oxidantes de enxofre;
- Despolarização da área catódica por bactérias redutoras do sulfato;
- Formação de tubérculos de óxido de ferro hidratado

2.1.1.6 – Velocidade de Circulação

A velocidade de circulação da água é importante, pois o seu acréscimo em geral aumenta a taxa de corrosão, porque pode remover a camada de produtos de corrosão aderente ao material metálico e que estavam retardando o processo corrosivo. O aumento da velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para a área catódica funcionando como agente despolarizante, acelerando o processo corrosivo. Por outro lado, se a velocidade de circulação for muito pequena, poderá ocorrer a deposição de sólidos e conseqüentemente aumentará a possibilidade de corrosão por aeração diferencial.

2.1.1.6 – Temperatura

Os efeitos que a temperatura provoca são vários:

- As reações de corrosão são geralmente mais rápidas em temperaturas elevadas.
- Mudanças de temperatura podem afetar a solubilidade dos produtos de corrosão.
- Os gases são menos solúveis com a elevação da temperatura.

Às vezes águas agressivas, a frio, podem se tornar incrustante com o aquecimento, modificando, portanto seu comportamento.

2.1.2 – Água de Sistema de Refrigeração

A água de refrigeração é destinada a absorver e conduzir calor de um equipamento. O processo se aplica às mais variadas indústrias como: petrolíferas, petroquímicas, químicas, siderúrgicas, frio industrial e ambiental.

2.1.2.1 – Corrosão

O problema de corrosão nos sistemas de refrigeração é bastante grave, devido à impossibilidade de um tratamento químico adequado, a fim de protegê-los.

2.1.2.2 – Proteção Contra Corrosão

Águas muito agressivas, isto é, aquelas que possuem índice de saturação negativo, poderão ser corrigidas aproximando-se seu índice de Langelier do zero, com o uso de suspensão aquosa de óxido de cálcio.

Há várias maneiras de se evitar corrosão em sistemas de refrigeração como:

- Remoção de oxigênio da água;
- Emprego de inibidores de corrosão;
- Proteção catódica.

2.1.3 – Lagoa de Baixo

2.1.3.1 - Descrição da Localização da Lagoa

A Lagoa de Baixo está situada dentro de Pólo Industrial de Guamaré, no Estado do Rio Grande do Norte (Figura 1), a cerca de 180 Km de Natal e a 8 Km da cidade de Guamaré, pertence à Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos - UTPF, da UN-RNCE. O Pólo compreende uma área de aproximadamente 2.250 Mm², integrado a toda movimentação de óleo e gás da região e foi construído com o intuito de beneficiar toda produção terrestre e marítima (Pescada, Ubarana, Agulha, Aratum e Arabaiana).

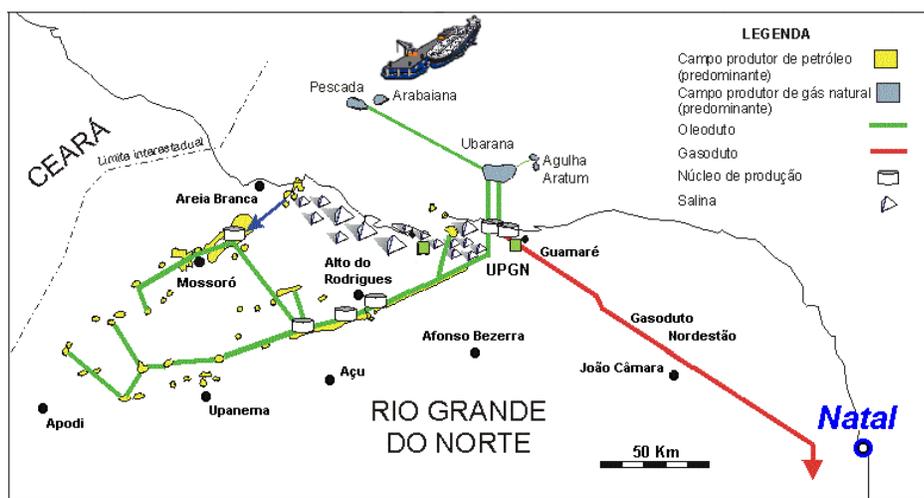


Figura 1. Localização Geográfica do Pólo de Guamaré.

Capítulo III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 – Metodologia para Determinação das Amostras

A metodologia para coleta das amostras e análises dos parâmetros foi a preconizada pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition 1995.

Os índices de Larson, Langelier são determinados a partir de modelos matemáticos que correlacionam parâmetros físico-químicos.

3.2 – Metodologia experimental

3.2.1 – Alcalinidade Total

A alcalinidade e ácidos graxos voláteis foram determinados pelo método de KAPP, com o auxílio do phmetro (Digimed – DM 21).

1. Tomam-se 50 mL da amostra e goteja – se ácido sulfúrico 0,04 N na amostra e lê-se o volume de ácido gasto para os pH →5, pH →4,3 e pH →4.

Os resultado foram obtidos pelas fórmulas:

$$AT = \frac{V_{4,3} * N_{\text{Ác.}} * 50000}{V_{\text{Am.}}} \quad (10)$$

$$AGV = \frac{131340 * N_{\text{Ác.}} * V_{5-4}}{V_{\text{Am.}}} - (0,062 * AT) - 10,9 \quad (11)$$

$$AB = AT - 0,5 * AGV \quad (12)$$

$$AAV = 0,6 * AGV \quad (13)$$

Onde:

AT é a alcalinidade total em mg CaCO₃/L;

AGV são ácidos graxos voláteis totais em mg HÁc. / L;

AB alcalinidade de bicarbonatos em mg CaCO₃/L

AAV é a alcalinidade de ácidos voláteis em mg HÁc. / L;

V_{am.} É o volume da amostra, normalmente 50 mL;

V₅₋₄ é o volume de ácido requerido para titular a amostra do pH = 5 até o pH = 4;

V_{4,3} é o volume de ácido requerido para titular a amostra de pH_{inicial} até pH = 4,3;

N é a normalidade de ácido em eq / L.

3.2.2 – Cloretos

Os cloretos foram determinados pelo método de Mohr.

1. Colocam-se 100 mL de amostra e adiciona-se 1 mL de cromato de potássio e em seguida titula-se com nitrato de prata até que a coloração passe de amarelo para vermelho tijolo;
2. Anota-se o volume de nitrato de prata gasto;
3. Faz-se uma prova em branco.

O resultado foi calculado pela fórmula:

$$\frac{(A - B) * 500}{(\text{mL})\text{Amostra}} = (\text{mg} * \text{L}^{-1})\text{Cloretos} \quad (14)$$

A = mL de AgNO₃ gastos para titular a amostra;

B = mL de AgNO₃ gastos para titular o branco.

3.2.3 – pH

O pH das amostras foram determinados utilizando o pHmetro digital (Digimed DM – 21).

3.2.4 – Cálcio

O cálcio é determinado pelo método do EDTA.

1. Com uma pipeta adiciona-se 50 mL da amostra de água em um erlenmeyer de 250 mL;
2. Em seguida adiciona-se 2mL de solução de NaOH 1N até que o pH fique entre (12 – 13);
3. Em seguida adicionar 0,2 g de indicador murexida e titular com a solução de EDTA 0,02 N até que a cor passe de rosa para violeta.

O cálcio é determinado pela fórmula:

$$\text{mg/L Ca} = \frac{V_{\text{EDTA}} * N_{\text{EDTA}} * [\text{eq. CaCO}_3 / \text{eq Ca}^{++}] * 1000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (15)$$

$$\text{mg/L de Ca} = \frac{V_{\text{EDTA}} * N_{\text{EDTA}} * 2,5 * 1000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (16)$$

3.2.5 – Sulfato

1. Inicialmente, filtra-se 100mL de amostra;
2. Em seguida coloca-se 20 mL de solução Buffer sobre agitação e uma pitada de cloreto de bário e marcar um minuto;
3. Ler após 5 minutos no espectrofotometro com um comprimento de onda de 410 nm.

A concentração de sulfato o das amostras são obtidas colocando-se os valores de absorbância na curva da calibração.

3.3 – Análises Complementares

3.3.1 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método de refluxo fechado.

1. Coloca-se em um tubo de refluxo fechado 2,5 mL da amostra, 1,5 mL de solução digestora de dicromato de potássio, 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico + sulfato de prata;
2. Em seguida coloca – se os tubos fechados no digestor a 150 °C e espera-se duas horas, até o sinal emitido pelo digestor;
3. Espera-se esfriar e adicionam-se duas gotas de sulfato ferroso amoniacal (SFA).

O cálculo é feito usando a formula:

$$(\text{mg / L})\text{deDQO} = \frac{(\text{DQO}_{\text{Branco}} - \text{DQO}_{\text{Amostra}}) * 8000 * N_{\text{SFA}}}{(\text{mL})\text{Amostra}} \quad (17)$$

3.3.2 – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Preparo da Água de Diluição: Coloca-se água purificada para aerar por uma hora até que a água fique saturada com oxigênio, em seguida, coloca – se para cada litro de água 1 mL de solução tampão de fosfato, 1 mL de solução de sulfato de magnésio, 1 mL de solução de cloreto de cálcio e 1 mL de solução de cloreto férrico.

Diluição: Para águas residuárias há a necessidade de realizar diluições, que consiste em adicionar volumes aos tubos de DBO e completá-los com água de diluição (item anterior).

Incubação: Após a realização das diluições, os tubos de DBO são colocados em incubadoras cuja temperatura é fixa em $20 \pm 1^\circ \text{C}$.

3.3.3 – Sólidos Totais

O processo para a determinação dos sólidos totais consta das seguintes etapas:

1. Inicialmente, obtém-se os pesos das cápsulas de porcelana secas em um forno mufla a 550°C , obtendo – se o peso da cápsula (P_1);
2. Em seguida coloca –se 50 mL da amostra para secar em banho termostático a 120°C ;
3. Depois coloca – se uma hora em estufa a 105°C e obtém-se o (P_2);
4. Em seguida, coloca – se 20 min no forno mufla a 550°C e obtém – se (P_3).

Obs: Quando as cápsulas são retiradas do forno mufla, do banho termostático e da estufa devem ser resfriadas em dessecador por quarenta minutos antes de serem pesadas.

Os resultado foram obtidos pelas equações:

$$\frac{(P_2 - P_1) * 1000000}{\text{mL da amostra}} = \text{mg/L de sólidos totais} \quad (18)$$

$$\frac{(P_3 - P_1) * 1000000}{\text{mL da amostra}} = \text{mg/L de sólidos totais fixos} \quad (19)$$

$$(P_2 - P_3) * 10000 = \text{mg/L de sólidos totais voláteis} \quad (20)$$

3.3.4 – Turbidez

A turbidez da água da lagoa foi determinada usando o turbidímetro digital (2100P - HACH).

3.3.5 – Condutividade

A condutividade foi determinada utilizando o condutivímetro digital (Digimed DM – 31)

3.3.6 – Fosfatos

Os íons fosfatos são determinados pelo do método do ácido ascórbico.

1. Com uma pipeta, adiciona-se 50 mL da amostra de água em um Becker, em seguida são adicionados 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 mL de ácido nítrico concentrado;
2. A amostra é colocada em uma placa aquecedora para que o volume reduza a 1 mL;
3. Depois se deixa esfriar por 10 minutos, adiciona – se 20 mL de água destilada, uma gota de fenolftaleina e hidróxido de sódio 6 N até que a coloração fique rosa clara;
4. Em seguida coloca –se ácido sulfúrico 5 N até a total descoloração;
5. Quando ocorrer a descoloração, completa – se o volume para 100mL com água destilada e em seguida adiciona – se 8 mL de reagente combinado e mistura – se bem;
6. Depois, lê – se após 10 minutos num espectrofotômetro (não exceder o tempo de 30 minutos) com comprimento de onda igual a 880 nm, usando branco com água destilada para referência;

7. Faz – se a curva de calibração dos reagentes usando solução padrão de fosfato. Com a curva de calibração plota-se os dados obtidos das amostras na curva e determina – se a quantidade de fosfato.

3.3.7 – Nitrito

1. O nitrito das amostras de água foi determinado colocando – se 50 mL de amostra em balão volumétrico de 100 mL, adicionando-se 2 mL de sufanilamida e deixa-se por 5 minutos em local escuro;
2. Passado os 5 minutos, adiciona-se 2 mL de solução de N-1-naftilenodiamina bicloridrato (NED) e completa-se o volume para 100 mL;
3. Em seguida espera-se 10 minutos e lê – se no espectrofotômetro DR – 2000 da HACH com um comprimento de onda de 540 nm ;
4. Faz-se a curva de calibração usando uma solução padrão de nitrito com várias diluições e completando-se o volume para 100 mL. Com as soluções diluídas segue-se o procedimento das amostras.

A concentração de nitrito das amostras é obtida colocando-se os valores de absorbância na curva da calibração.

3.3.8 – Nitrato

O nitrato foi determinado usando – se o método de espectrofotometria / UV (Ultra Violeta).

1. Coloca – se 50 mL de água e adiciona – se 1 mL de HCl 1 N e espera – se 15 minutos;
2. Faz-se a leitura da absorbância nos comprimentos de onda 220 e 275.
3. Fazer a curva de calibração;
4. A quantidade de nitrato é determinada colocando os valores obtidos na curva de calibração.

3.4 – Método do Cálculo

Os Índices de Larson e de Langelier são usados para determinar a agressividade natural de uma água.

O índice de Larson (I.L.) é utilizado para verificação da corrosividade potencial de águas, na faixa de pH entre sete e oito, e sob condições aeróbias. Águas com I. L. em torno de 0,1 não tem tendências corrosivas.

Este índice é calculado pela formula:

$$I.L. = \frac{\text{mg/L}(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{--})}{\text{mg/L}(\text{AlcalinidadeTotal})} \quad (21)$$

Sendo:

Cl^- = cloreto;

SO_4^{--} = sulfato.

Assim sendo, deve-se determinar cloretos, sulfatos e alcalinidade total para se determinar o I. L.

O índice de Langelier, também conhecido como índice de saturação (I. S.), é utilizado para avaliar a tendência de precipitação ou dissolução de carbonato de cálcio em água sob tratamento. A precipitação do carbonato de cálcio depende dos seguintes fatores: teor de cálcio (CaCO_3), da alcalinidade, dos sólidos totais dissolvidos e da temperatura. Águas agressivas dissolverão o carbonato de cálcio na faixa de pH entre 6,5 e 9,5. Este índice é calculado por:

$$I.S. = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (22)$$

Onde:

pH = pH natural da água;

pH_s = pH na saturação.

O pH_s é calculado pela fórmula:

$$\text{pH}_s = \text{pk}'_2 - \text{pk}'_s + \text{pCa} + \text{p}(\text{AlcalinidadeTotal}) \quad (23)$$

Onde:

pK'_2 e $pK's$ = constantes empíricas, tabeladas em função da força iônica e da temperatura;

$$pCa = -\log[Ca] \text{ (mg / L)};$$

$$p(\text{Alcalinidade Total}) = -\log [\text{Alcalinidade Total}] \text{ (mg / L)}.$$

Se o I. S. for maior que zero, haverá precipitação do carbonato de cálcio e a água será incrustante, se apresentar valores menores que zero, haverá dissolução do carbonato, indicando água agressiva ao carbonato de cálcio. Quando o índice for igual a zero, ocorrerá o equilíbrio de saturação, não havendo formação de crosta.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCURSÕES

4.1– Resultados e Discursões

Os índices de Larson (I.L.) e o de Saturação (I.S.) estão mostrados na Tabela 01.

Tabela 01. Índice de Larson e de Saturação variando com o tempo.

DATA	I. L.	I. S.
Janeiro / 02	3,57	10,08
Março / 02	3,04	9,46
Março /02	2,91	9,51
Abril / 02	2,65	9,47
Maio / 02	2,94	9,49
Junho / 02	3,11	9,48
Julho / 02	4,18	9,77
Agosto / 02	7,71	9,70
Setembro / 02	5,90	9,99
Outubro / 02	9,32	9,82

A Figura 01 mostra o comportamento do Índice de Larson ao longo do período de amostragem e a Figura 02 o comportamento do Índice de Saturação para o período de amostragem.

Figura 01. Comportamento do Índice de Larson.

Figura 02. Comportamento do Índice de Saturação.

O aumento do teor de cloretos Figura 04, do teor de sulfatos Figura 05 e a diminuição da alcalinidade total Figura 03 a partir do mês de junho contribuíram para o aumento do Índice de Larson. Pois, estas variações contribuíram para o aumento deste Índice de acordo com a Equação (21).

Figura 03. Comportamento da Alcalinidade Total.

Figura 04. Comportamento do Teor de Cloretos.

Figura 05. Comportamento do Teor de Sulfatos.

O aumento do pH Figura 05 e a diminuição da alcalinidade total Figura 03 a partir do mês de junho foram os fatores que mais contribuiu para o aumento do índice de saturação.

Figura 06. Comportamento do pH.

Figura 07. Comportamento do Teor de Cálcio.

Com a interrupção do aporte de água de produção para lagoa e o encerramento da estação chuvosa aliado a evaporação, ocorreu um aumento da concentração dos sais e como consequência um aumento dos índices de Larson e de Saturação.

Capítulo V

CONCLUSÕES

4 - Conclusões

O trabalho desenvolvido nesta monografia contribuiu para o aprofundamento dos conhecimentos de engenharia, especialmente aos ligados ao setor de tratamento de água industrial e aos diversos problemas causados pela água tanto aos equipamentos quanto ao meio ambiente caso não receba um tratamento adequado.

Portanto, o resultado principal deste trabalho foi a determinação dos índices de Larson e de Saturação da Lagoa de Baixo.

Pelos dados obtidos para os índices de Larson e de Saturação, a água da Lagoa apresenta características corrosivas incrustantes, sendo necessário um tratamento para redução dos sais, caso seja de interesse a sua utilização para fins industriais ou irrigação.

BIBLIOGRAFIA

5 - Bibliografia

Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em abril de 2001.

BRANCO, S. M.; CLEARY, R. W.; COIMBRA, R. M.; EIGER, S.; LUCA, S. J.; NOGUEIRA, V. P. Q.; PORTO, M. F. A. *Hidrologia ambiental*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1991. V. 3.

DICALLO, R. and Albertson, O. E. (1961). Volatile Ácids B/ Direct Tritation. Journal W. P. C. F., V. 33 / 356 – 65.

SILVA, M. O. S. A. Análises físico – químicas para controle de estações de tratamento de esgotos. São Paulo. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). 1977.

APHA (1995) – American Public Health Association. Standard Methods For Examinacion Of Water And Wasterwater 19th ed, Washigton, D.C.

BRAILE, P. M.(1979). Manual de tratamento de águas residuárias. São Paulo, CETESB, 1979.

VICENTE GENTIL(1982). Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois. Segunda edição. 1982.

Universidade de Campinas. Disponível em:
<<http://www.dep.fem.unicamp.br/boletim/BoletimBVEP.htm>. Acesso em agosto de 2001.

Disponível em: <<http://www.projetolagoa.hpg.ig.com.br/index.html>>. Acesso em setembro de 2001.

Universidade Técnica de Lisboa. Disponível em:
<<http://www.fmv.utl.pt/democ/sft/sem9798/g021/g021.html>>. Acesso em outubro de 2001.

Disponível em: <<http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/quimica.htm> > . Acesso em janeiro de 2002.