

**Ana Luís Raminhos de Melo**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica



# **Comparação da Eficiência entre NaOCl e ClO<sub>2</sub> no Tratamento da Água Utilizada no Circuito de Refrigeração Principal na Central Termoelétrica do Ribatejo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Engenheira Maria Antónia Macedo, Gestora da Área do Ambiente e Química, Central Termoelétrica do Ribatejo, EDP

Co-orientador: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio Andrade, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Professor Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Orientadora: Engenheira Maria Antónia Macedo, Gestora da Área do Ambiente e Química, Central Termoelétrica do Ribatejo, EDP



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2019



**Comparação da Eficiência entre NaOCl e ClO<sub>2</sub> no Tratamento da Água Utilizada no Circuito de Refrigeração Principal na Central Termoelétrica do Ribatejo**

Copyright © Ana Luíis Raminhos de Melo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# Agradecimentos

---

Os agradecimentos iniciais são direcionados ao Professor Doutor Mário Eusébio, por todo o acompanhamento e interesse que demonstrou no decorrer da elaboração desta dissertação.

Um agradecimento à Engenheira Maria Antónia Macedo da Central Termoelétrica do Ribatejo, pela disponibilidade e dedicação demonstrada no decorrer destes 8 meses e por toda a orientação que me foi disponibilizada para a realização da dissertação de mestrado. Mostro-me grata por ter sido recebida sob a sua orientação.

Um agradecimento especial ao técnico do laboratório António Canas da Central Termoelétrica do Ribatejo por toda ajuda facultada, disponibilizando-se sempre de forma próxima e colaborativa.

Importa referir toda a ajuda preciosa oferecida pelo Engenheiro Jaime Mendes na obtenção e discussão dos resultados obtidos na presente dissertação.

É de forma encarecida que agradeço a todos da Central Termoelétrica do Ribatejo que sempre me apoiaram e me receberam de braços abertos.

Obrigada aos meus pais e ao Alexandre por permitirem que tudo o que se passou nestes últimos 5 anos se realizasse e, por todo o apoio e motivação que me foi dada.

Obrigado ao Paulo Alexandre Ribeiro pela paciência e apoio em todos os momentos difíceis e, por ter estado disponível sempre que era preciso. E, por todos os desabafos e conversas existenciais proporcionadas.

Por fim, um grande obrigado a todos os que fizeram parte desta minha jornada e por todas as histórias de todos os momentos que levo comigo para contar. Em particular à Ana Rita Simões, por todos os momentos de stress; à Alexandra Martins, por toda a negatividade; à Cíntia Veiga, por todo o conhecimento partilhado; à Mariana Ferrão, por todas as surpresas nos momentos mais inoportunos; e, à Mariana Almeida por todas as discussões linguísticas.



## Resumo

---

A presente dissertação foi realizada na Central Termoelétrica do Ribatejo, onde o problema fulcral é o da corrosão das estruturas das torres de arrefecimento, devido ao uso de hipoclorito de sódio como biocida e, ácido clorídrico como regulador de pH.

Através de uma análise modal de efeitos e falhas foi possível determinar as principais possíveis falhas no circuito de refrigeração principal, destacando-se a corrosão dos equipamentos e estruturas do sistema e possíveis condições de crescimento e proliferação de organismos patogénicos, como a *Legionella*.

Com a finalidade de reduzir a progressão dos problemas associados ao circuito, foi testado um biocida menos corrosivo e mais eficaz, o  $\text{ClO}_2$ . No entanto, o seu uso em circuitos de refrigeração com torres de arrefecimento, possui inconvenientes. Devido ao facto de ser um gás, torna-se passível de sofrer perdas por efeito de *air stripping* na torre de arrefecimento. Tendo em conta os perigos associados ao seu transporte e armazenamento, este é produzido no local de injeção, o que honra os custos monetários associados à desinfeção química.

Foram testados vários cenários de desinfeção, com dois pontos de injeção de biocida (aquando da captação de água e nas torres de arrefecimento). O mais vantajoso a longo prazo e que diminui a corrosão no circuito principal de refrigeração é um cenário híbrido. Este cenário estipula a desinfeção em contínuo com NaOCl e HCl na captação de água e 4 injeções de 2 horas nas torres de arrefecimento. Uma das injeções é realizada com hipoclorito de sódio a 20 kg/h de cloro ativo, e as restantes com dióxido de cloro com caudal de 3.5 kg/h. Com a implementação deste cenário está previsto um aumento de custos de 13%.

De salientar que o uso de  $\text{ClO}_2$  como desinfetante reduziu o índice de Ryznar de fortemente corrosivo para uma situação em equilíbrio.

**Palavras-chave:** hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, biocida, circuito de refrigeração principal, corrosão, torre de arrefecimento, desinfeção química.



# Abstract

---

This master thesis was developed in a powerplant in Ribatejo, where the problems associated with corrosion and erosion on the cooling tower's structure is noticeable. The problems are due to the use of sodium hypochlorite and hydrochloric acid in the water treatment.

Through a FMEA it was possible to detect the potential flaws in the main cooling system. Enhancing the analyses of potential corrosion problems and the grows of pathogenic microorganisms, such as *Legionella*.

With the intent of reducing the progression of the corrosion in the cooling tower's circuit, was tested a new biocide, chlorine dioxide, which is less corrosive. Thus, the disinfection with this biocide has some downsides to it. Chlorine dioxide is a gas, so it is easily lost due to the stripping effect in the cooling tower and it has to be produced on site due to the dangers associated with its transport and storage.

It was tested multiple disinfection scenarios, with two injection sites: one after the river water collecting pump; and, the other in the cooling tower. The most beneficial tested is a hybrid one. With a continuous disinfection regime in the first site, using sodium hypochlorite, a biocide, and hydrochloric acid, as the pH stabilizer. In the second site, the disinfection is done using a different injection regime. This scenario includes four biocide injections, with 2 hours each. One of the injections is done by using sodium hypochlorite with 20 kg/h of active chlorine. Also, the other three injections using chlorine dioxide with 3.5 kg/h. Implementing this solution will have increased costs by 13%. However, if it is taken into consideration the costs associated with the repair of a cooling tower structure due to corrosion it is highly beneficial to adopt the new disinfection scenario.

The use of ClO<sub>2</sub> as a chemical disinfectant reduced the Ryznar Index from an extremely corrosive one to an equilibrium between corrosion and scale.

**Keywords:** sodium hypochlorite, chlorine dioxide, biocide, main refrigeration circuits, corrosion, cooling tower, chemical disinfection.



# Índice

<b>1. Enquadramento e Motivação</b>	<b>1</b>
1.1. Motivação e Objetivos	1
1.2. Central Termoelétrica do Ribatejo	2
1.1.1. Circuito de Refrigeração Principal	3
1.1.2. Desinfecção Química	5
<b>2. Introdução Teórica</b>	<b>9</b>
2.1. Circuitos de Refrigeração	10
2.2. Crescimento Microbiano	12
2.2.1. Biofilme e <i>Biofouling</i>	14
2.3. Corrosão de Superfícies	15
2.4. Desinfecção Química	16
2.4.1. Cinética da Desinfecção	16
2.4.2. Escolha do Agente Desinfetante	18
2.5. Cloro e Derivados de Cloro	19
2.5.1. Cloro Gasoso	20
2.5.2. Hipoclorito de Sódio	20
2.5.3. Cloragem	21
2.6. Dióxido de Cloro	23
2.7. Gerador de Dióxido de Cloro	25
2.8. Comparação entre Biocidas	26
2.9. Legislação e Normas Ambientais	28
2.10. Análise de Risco	30

<b>3. Materiais e Métodos</b>	<b>33</b>
3.1. Análise Modal de Falha e Efeito	33
3.2. Métodos Analíticos	34
3.3. Microbiologia	37
3.4. Consumo de Biocida	38
3.5. Ensaio de <i>Stripping</i>	39
3.6. Ensaio de Corrosão de Superfícies Metálicas	39
3.7. Comparação do Desempenho do NaOCl e ClO <sub>2</sub> na desinfecção do Circuito de Refrigeração Principal	40
<b>4. Resultados e Discussão</b>	<b>43</b>
4.1. Análise Modal de Efeito e Falhas	43
4.2. Consumo de Biocida	46
4.3. Desinfecção Bianual do Sistema	49
4.4. Decaimento da Concentração do Residual do Biocida	52
4.4.1. Dióxido de Cloro	52
4.4.2. Hipoclorito de Sódio	54
4.5. Ensaio de <i>Stripping</i>	56
4.6. Ensaio de Corrosão em Superfícies Metálicas	57
4.7. Desinfecção na Tomada de Água	61
4.7.1. Diminuição da Turbidez na PAB	64
4.8. Desinfecção nas Torres de Arrefecimento	67
4.8.1. Hipoclorito de Sódio em Regime Contínuo	68
4.8.2. Hipoclorito de Sódio em Regime de Choque	70
4.8.3. Dióxido de Cloro em Regime Contínuo	73
4.8.4. Dióxido de Cloro em Regime de Choque	75
4.9. Alterações no Circuito Após o Uso de Dióxido de Cloro	82
4.10. Avaliação Económica e Considerações Finais	84
<b>5. Conclusão e Trabalho Futuro</b>	<b>89</b>
5.1. Conclusão	89
5.2. Trabalho Futuro	91
Apêndice A – Cálculo do Tempo de Contacto do Biocida na PAR e Tempo de Recirculação nas Torre de Arrefecimento	99
Apêndice B – Materiais de Construção Principais	101
Apêndice C – Materiais e Métodos	103

<b>Apêndice D – Desinfecção Bianual do Sistema</b>	<b>105</b>
<b>Apêndice E – Decaimento do Residual do Biocida</b>	<b>107</b>
<b>Apêndice F – Ensaio de <i>Stripping</i></b>	<b>109</b>
<b>Apêndice G – Avaliação Económica</b>	<b>111</b>



## Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Tempo de recirculação com respectivos caudais das PAC, PCC e PAS considerados .....	4
Tabela 1.2 - Valores e Quantidades Referentes a 2018.....	7
Tabela 1.3 - <i>Set-point</i> utilizado na desinfecção com hipoclorito de sódio e ácido clorídrico .....	8
Tabela 2.1 - Valores de potencial de oxidação-redução.....	10
Tabela 2.2 - Parâmetros indicadores de qualidade da água em sistemas de arrefecimento (Real Decreto 865/2003).....	13
Tabela 2.3 - Eficiência do Cloro e do Dióxido de Cloro na Eliminação da <i>Legionella pneumophila</i> .....	17
Tabela 2.4 - Métodos Alternativos mais Comuns de Sintetização de Dióxido de Cloro.....	26
Tabela 2.5 - Comparação dos Desinfetantes .....	26
Tabela 2.6 - Níveis de Contaminação Consoante o Número de Bactérias Aeróbias Totais .....	29
Tabela 2.7 - Classificação das Técnicas de Análise de Risco .....	31
Tabela 3.1 - Tabela de Classificação de Dureza .....	35
Tabela 3.2 - Denominação em função do índice de Ryznar.....	36
Tabela 3.3 - Classificação da Corrosividade Calculada .....	40
Tabela 3.4 - Recolha de dados do circuito de refrigeração principal.....	41
Tabela 4.1 - Análise modal de Falha e Efeito: Dosagem de Biocida.....	44
Tabela 4.2 - Análise modal de Falha e Efeito: Filtros Gravimétricos.....	44
Tabela 4.3 - Análise modal de Falha e Efeito: Inatividade dos Grupos.....	45
Tabela 4.4 - Análise modal de Falha e Efeito: Qualidade da Água do Rio.....	45
Tabela 4.5 - Valores de Consumo de Cloro e Dióxido de Cloro.....	46
Tabela 4.6 - Horário das preia-mar e baixa-mar no dia 16 de maio de 2019.....	47
Tabela 4.7 - Fases da lua no mês de maio.....	48

Tabela 4.8 - Resultados da Desinfecção com o NaOCl .....	51
Tabela 4.9 - Condições médias do ensaio de decaimento da concentração de biocida .....	52
Tabela 4.10 - Resultados no decorrer da desinfecção com ClO <sub>2</sub> .....	53
Tabela 4.11 – Resultados de 28 de agosto no decorrer da desinfecção com NaOCl.....	54
Tabela 4.12 - Resultados do decaimento do NaOCl partindo de 0.5 ppm de residual.....	56
Tabela 4.13 - Resultados do ensaio de corrosão em mm/ano .....	58
Tabela 4.14 – <i>Set point</i> de potencial oxidação-redução .....	61
Tabela 4.15 - Tempo de contacto do coagulante.....	65
Tabela 4.16 - Resultados do ensaio de adição de coagulante .....	66
Tabela 4.17 - Consumo de HCl e NaOCl na desinfecção das torres em regime contínuo para 2018 .....	70
Tabela 4.18 - Horário das injeções em choques realizadas com NaOCl .....	70
Tabela 4.19 - Resultados da injeção em choque de NaOCl com 4 kg/h e duração de 2 h .....	71
Tabela 4.20 - Resultados do dia 08/08/19 com injeção de 20kg/h de cloro ativo.....	72
Tabela 4.21 - Resultados do ensaio de regime em contínuo com ClO <sub>2</sub> com <i>set point</i> de 600-700 mV para abril, no grupo 10 .....	73
Tabela 4.22 - Resultados do ensaio de regime em contínuo com ClO <sub>2</sub> com <i>set point</i> de 450-550 mV para junho, no grupo 10 .....	75
Tabela 4.23 - Horário das injeções em choques realizadas com ClO <sub>2</sub> e duas injeções diárias. 76	
Tabela 4.24 - Valores máximos e mínimos dos parâmetros de turbidez, pH, temperatura e condutividade da água de recirculação no doseamento com ClO <sub>2</sub> em regime de duas injeções diárias. ....	76
Tabela 4.25 - Horário das injeções em choques realizadas com ClO <sub>2</sub> e três injeções diárias... 77	
Tabela 4.26 - Valores de ClO <sub>2</sub> residual e respetivas bactérias aeróbias viáveis a 28°C .....	80
Tabela 4.27 - Resultados da concentração de ferro total com dióxido de cloro (PAB 10) e hipoclorito de sódio (PAB 30) .....	83
Tabela 4.28 - Resultados da concentração de cloretos com dióxido de cloro (PAB 10) e hipoclorito de sódio (PAB 30) .....	84
Tabela 4.29 - Percentagem de aumento previsto com base no cenário implementado na central em 2018.....	86
Tabela 4.30 - Análise condicionada à adição de coagulante no circuito de refrigeração principal .....	87
Tabela 5.1 - Horário exemplo das injeções de biocida e de regulador de pH .....	91
Tabela B.1 - Materiais de construção do sistema de refrigeração principal .....	101
Tabela C.1 - Quantificação da gravidade da falha .....	103
Tabela C.2 - Quantificação da probabilidade de ocorrência da falha .....	103
Tabela C.3 - Quantificação da facilidade de deteção de potenciais falhas .....	103
Tabela D.1 - Valores referentes à desinfecção bianual com NaOCl .....	105
Tabela E.1 - Resultados do ensaio do decaimento do residual de ClO <sub>2</sub> .....	107

Tabela E.2 - Resultados do ensaio do decaimento do residual de NaOCl.....	108
Tabela E.3 - Continuação do ensaio do decaimento do residual de NaOCl .....	108
Tabela F.1 - Valores Médios do Ensaio de <i>Stripping</i> .....	109



## Lista de Figuras

---

Figura 1.1 - Esquema simplificado de um grupo gerador de uma central termoelétrica de ciclo combinado .....	xxi
Figura 1.2 - Esquema do circuito principal de refrigeração .....	4
Figura 1.3 - Corrosão visível a) teto do parque de armazenamento de produtos químicos por cima do tanque de HCl; b) e c) bombas doseadoras de produtos químicos; d) e e) corrosão na estrutura da torre de arrefecimento .....	6
Figura 1.4 - Concentração de cloro residual livre no grupo 30 em funcionamento no ano de 2018 .....	6
Figura 1.5 - Gerador de dióxido de cloro .....	7
Figura 1.6 - Esquema do gerador de ClO <sub>2</sub> implementado na Central Termoelétrica do Ribatejo	8
Figura 2.1 - Esquema de uma torre de arrefecimento com tiragem forçada .....	11
Figura 2.2 - Potencial rH em função do pH e da concentração de cloro residual livre .....	11
Figura 2.3 - Atividade Celular da Bactéria <i>Legionella pneumophila</i> consoante a temperatura..	13
Figura 2.4 - Molécula de Cloro .....	20
Figura 2.5 - Distribuição de HOCl e OCl <sup>-</sup> com a variação do pH .....	21
Figura 2.6 - Cloro Residual em Função do Cloro Adicionado.....	22
Figura 2.7 - Molécula Dióxido de Cloro .....	23
Figura 2.8 - Representação Comparativa da Desinfecção com Cloro e Dióxido de Cloro .....	27
Figura 3.1 - Kit Dip Slide a) meio de cultura para bactérias aeróbias; b) meio de cultura para leveduras e fungos .....	38
Figura 3.2 - Ensaio de <i>Stripping</i> .....	39
Figura 4.1 - Condutividade, Turbidez e Temperatura Registados no dia 16 de Maio no Rio Tejo .....	47
Figura 4.2 - Condutividade e turbidez em maio de 2019 no rio Tejo .....	48

Figura 4.3 - Resultados de Potencial Redox obtidos com a Tentativa de Desinfecção com ClO <sub>2</sub>	49
Figura 4.4 - Resultados de Potencial Redox obtidos com a Desinfecção com NaOCl	50
Figura 4.5 - Valores de Decaimento do Residual de ClO <sub>2</sub> com os Valores de ufc/ml de Bactérias Aeróbias Totais	53
Figura 4.6 - Valores de decaimento do residual de NaOCl com os valores de ufc/ml de bactérias aeróbias totais	55
Figura 4.7 - Representação Gráfica dos Resultados do Ensaio de <i>Stripping</i> para Concentrações de ClO <sub>2</sub> e Caudal de Recirculação em função do Tempo	56
Figura 4.8 - Representação Gráfica dos Resultados do Ensaio de <i>Stripping</i> para Concentrações de Cloro Ativo e Caudal de Recirculação em função do Tempo	57
Figura 4.9 - Ensaio de corrosão 1,2 e 3	59
Figura 4.10 - Ensaio de Corrosão 4,5e6	59
Figura 4.11 - Ensaio de Corrosão 7, 8 e 9	59
Figura 4.12 - Ensaio de Corrosão 10, 11 e 12	60
Figura 4.13 - Ensaio 13, 14 e 15	60
Figura 4.14 - Ensaio 16, 17 e 18	60
Figura 4.15 - Valores de cloro residual livre e BAT para os filtros gravimétricos do grupo 10, 20 e 30	62
Figura 4.16 - Dados de pH na tomada de água em agosto de 2019	63
Figura 4.17 - Valores de dióxido de cloro residual e BAT para os filtros gravimétricos do grupo 10 e 20	64
Figura 4.18 - Turbidez na PAB dos grupos geradores de junho a agosto de 2019	65
Figura 4.19 - Resultado do ensaio sem a adição de coagulante	66
Figura 4.20 - Resultado do ensaio com a adição de coagulante	67
Figura 4.21 - pH da PAB do grupo 20 durante os dias de funcionamento em 2018	68
Figura 4.22 - Valores de cloro livre residual, BAT e rH para a água de recirculação dos grupos 10,20 e 30 em 2018	69
Figura 4.23 - Resultados do regime de NaOCl cm dosagem em choque: a) 2/ago; b) 6/ago; c) 7/ago; d) 8/ago	72
Figura 4.24 - Potencial oxidação-redução para o período de injeção de ClO <sub>2</sub> com <i>set point</i> de 600-700 mV, no grupo 10	74
Figura 4.25 - Resultados do doseamento em choque com ClO <sub>2</sub> com duas injeções diárias	76
Figura 4.26 - Resultados do primeiro regime de dosagem de três injeções de ClO <sub>2</sub> diárias	78
Figura 4.27 - Resultados do segundo regime de dosagem de três injeções de ClO <sub>2</sub> diárias	78
Figura 4.28 - Resultados do terceiro regime de dosagem de três injeções de ClO <sub>2</sub> diárias	79
Figura 4.29 - Valores de rH para o período de estudo de doseamento de ClO <sub>2</sub> com três injeções diárias	79

Figura 4.30 - Resultados de potencial redox em relação ao caudal de ClO <sub>2</sub> debitado no dia 1 de agosto de 2019 .....	80
Figura 4.31 - Resultados microbiológicos recolhidos antes e depois da injeção de ClO <sub>2</sub> .....	81
Figura 4.32 - Algas depositadas no elétrodo de leitura de rH, num filtro e saídas do ponto de picagem de amostra .....	83
Figura 4.33 - Produção energética, água de compensação e tempo de produção médios para o período de 2016 a 2018 .....	85
Figura C.1 - Referencial para contagem de a) bactérias aeróbias totais; b) leveduras e fungos .....	104



## Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrónimos

---

AMFE – Análise Modal de Falha e Efeito

BAT – Bactérias Aeróbias Totais

ClO<sub>2</sub> – Dióxido de Cloro

DPB – *Disinfection By-Product* (Produto secundário da desinfecção)

FG – Filtro gravimétrico

HAA – Ácidos haloacéticos

HCl – Ácido Clorídrico

HOCl – Ácido Hipocloroso

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico

NaOCl – Hipoclorito de Sódio

NPR – Número Prioritário de Risco

OCl<sup>-</sup> - Ião Hipocloroso

PAB – Água de recirculação na torre de arrefecimento

PAC – Bombas da água de recirculação

PAD – Torre de arrefecimento

PAR – Água de compensação proveniente do rio Tejo

PAS – Bombas da água de compensação proveniente do rio Tejo

PCC – Bombas auxiliares

PSB – Purga da torre de arrefecimento

rH – Potencial de Oxidação Redução

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

TA – Tomada de Água

THM – Trihalometanos



## Nomenclatura

---

T – Temperatura, °C

t – Tempo, hh:mm

$\sigma$  – Condutividade,  $\mu\text{S/cm}$

$E^{\circ}$  - Potencial de Oxidação, mV

$[\text{Cl}_2]_r$  – Cloro residual livre, ppm

$[\text{ClO}_2]_r$  – Dióxido de cloro residual, ppm



# 1

## Enquadramento e Motivação

---

### 1.1. Motivação e Objetivos

A presente dissertação tem como foco principal o tratamento da água utilizado no sistema de refrigeração principal da Central Termoelétrica do Ribatejo. Atualmente, a água é tratada com hipoclorito de sódio. Contudo, o uso deste desinfetante tem vindo a deteriorar, por corrosão, os equipamentos e estruturas do sistema de refrigeração. Pretendendo-se, assim, implementar um biocida igualmente eficaz, mas com menos adversidades associadas. É de notar que nos sistemas de refrigeração, a problemática mais importante a controlar é o crescimento microbiológico, de forma a evitar surtos e/ou propagação de agentes patogénicos.

Para otimizar este tratamento é realizado um estudo comparativo entre dois desinfetantes químicos, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro, focando-se na diminuição da corrosão dos equipamentos e estruturas e, no controlo de microrganismos que possam estar presentes na água. Existindo um cuidado inerente com a diminuição de encargos financeiros associados ao uso de biocida e à manutenção dos equipamentos e infraestruturas da central.

Para que a substituição do biocida seja realizada é necessário assegurar:

- Contagens de bactérias aeróbias inferiores a  $10^4$  ufc/mL;
- Análises de *Legionella* negativas;
- Diminuição da corrosão no sistema.

### 1.2. Central Termoelétrica do Ribatejo

O Grupo EDP é uma empresa do sector energético que se encontra presente em 14 países de 4 continentes[1]. Encontra-se subdividido consoante as áreas de atuação, sendo a EDP Produção a maior responsável pela geração de energia, concentrando a grande maioria dos centros produtores de eletricidade do Grupo EDP, nomeadamente a totalidade das grandes centrais hidroelétricas e termoelétricas, as pequenas hidroelétricas e ainda a central de cogeração da Fisigen.

A energia gerada pela EDP Produção pode recorrer a recursos renováveis ou não renováveis. Sendo as centrais termoelétricas utilitárias de fontes não renováveis, como o carvão e o gás natural. No entanto, na produção de energia elétrica, o princípio é geral, ocorrendo a produção de energia mecânica que é posteriormente transformada em energia elétrica.

A Central Termoelétrica do Ribatejo é constituída por três grupos geradores, cada um com uma potência elétrica máxima de 392 MWe, resultando numa capacidade elétrica instalada de 1176 MWe.

A produção de energia é realizada através de um ciclo combinado, o qual assenta na combinação de uma turbina a gás e de uma turbina a vapor que estão acopladas pelo mesmo veio ao alternador, cujos comportamentos podem ser descritos pelo ciclo de Rankine e Brayton. Assim, pela ação combinada das duas turbinas, o alternador é posto em rotação, ocorrendo a transformação de energia mecânica em energia elétrica, conseguindo-se uma eficiência energética global que ronda os 57% [2].

Este tipo de tecnologia é bastante eficiente na produção de energia elétrica, atingindo-se rendimentos que rondam os 60%, enquanto que centrais sem a recuperação do calor detêm rendimentos entre os 25 e 40% [3]. Para além do rendimento elevado, estas têm a vantagem de apresentar grande flexibilidade, o que permite a resposta aos níveis flutuantes de procura energética diária, menores emissões gasosas por quantidade de energia produzida e menos água consumida [4], [5].

No ciclo a gás, os gases resultantes da combustão do gás natural expandem-se através das pás, colocando-as em rotação. De seguida, são encaminhados para a caldeira de recuperação (HRSG, *heat recovery steam generator*) onde vão transferir o calor residual, produzindo vapor de alta, média e baixa pressão, acionando assim a turbina a vapor, (**Error! Not a valid bookmark self-reference.**), sendo que a turbina a gás é responsável por 2/3 da potência total produzida [2]. O vapor que sai da turbina é arrefecido no condensador, trabalhando em circuito fechado. No condensador passa água proveniente do rio Tejo que vai arrefecer este vapor. Esta água é posteriormente arrefecida recorrendo-se ao uso de torres de arrefecimento.

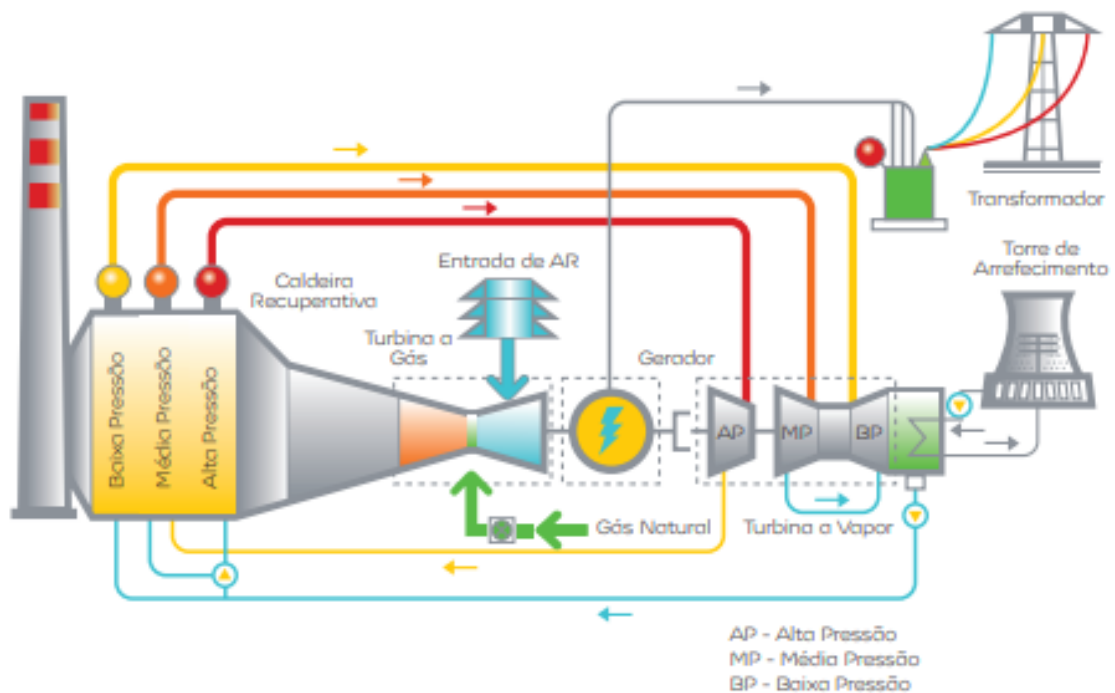


Figura 1.1 - Esquema simplificado de um grupo gerador de uma central termoeletrica de ciclo combinado.

Fonte:[6]

É de notar que o mercado da energia funciona como um *day-ahead market*. Nestes casos, os grupos geradores, de cada centro de produção de energia, propõem-se a entrar em rede 24 horas antes, consoante dados estatísticos determina-se se produzem ou não de acordo com custo de produção de cada grupo e a procura diária prevista. Os grupos podem ainda concorrer ao mercado intradiário, caso a procura seja maior do que a oferta estabelecida no dia anterior [7]. O Grupo EDP visa o desenvolvimento sustentável respeitando sempre o ambiente, assim, a Central Termoeletrica do Ribatejo encontra-se registada no EMAS e certificada pela ISO 14001.

### 1.1.1. Circuito de Refrigeração Principal

A central do Ribatejo encontra-se subdividida em três unidades, como referido anteriormente. As primeiras duas partilham uma torre de arrefecimento (Grupo 10 e 20), estando esta completamente dividida em duas partes independentes. A terceira unidade (Grupo 30) possui uma torre de refrigeração própria. Contudo, todos detêm a mesma capacidade. A torre de arrefecimento trabalha sob um ciclo de concentração de 2, que é definido como a razão entre o caudal captado e o caudal da purga.

As torres de arrefecimento instaladas na Central Termoeletrica do Ribatejo são de tiragem forçada em contracorrente. Sendo o movimento do ar criado por meio de ventiladores dispostos na base da coluna

Ao ocorrer a condensação do vapor proveniente da turbina a vapor, o calor libertado é transferido para a água. Esta, após o seu aquecimento, é encaminhada para a torre de arrefecimento, aí entra em contacto com o fluxo ascendente de ar, arrefecendo. Durante o arrefecimento, parte do caudal de água evapora e o restante é recolhido e bombeado novamente para o condensador.

O circuito de refrigeração principal tem dois pontos de injeção de biocida, representados a vermelho na Figura 1.2, na tomada de água e à saída da torre de refrigeração. A água captada passa por um filtro gravimétrico.

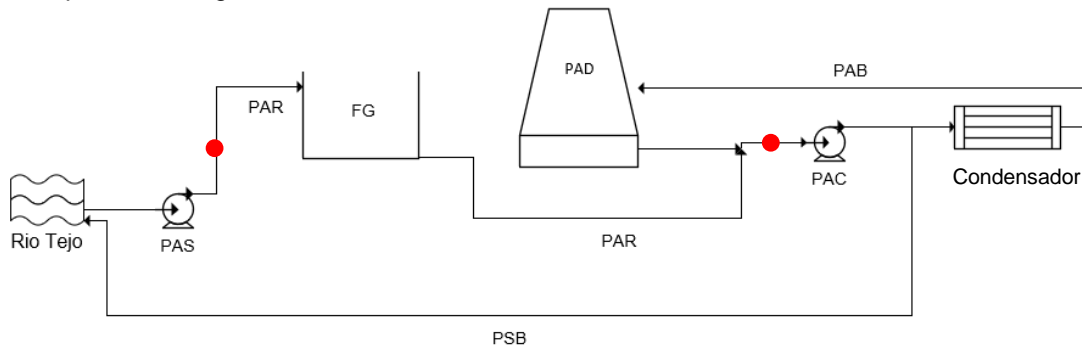


Figura 1.2 - Esquema do circuito principal de refrigeração.

De forma a evitar a concentração de matérias dissolvidas e sólidas é realizada uma purga, onde parte do caudal é rejeitado e devolvido ao rio. Para manter o caudal na torre de arrefecimento é assim adicionada água de compensação captada no rio Tejo. A purga é controlada de forma a manter o ciclo de concentração nas torres.

Estão instaladas na central duas bombas PAS e seis bombas PAC (duas por grupo). Caso o grupo se encontre em paragem a recirculação da massa de água é realizada por bombas com menos capacidade, as PCC. Os caudais das bombas referidas e o tempo de recirculação na torre de arrefecimento, bem como o tempo de contacto entre a tomada de água e os filtros gravimétricos, encontram-se na Tabela 1.1. Os cálculos associados estão incluídos no Apêndice A.

Tabela 1.1 - Tempo de recirculação com respetivos caudais das PAC, PCC e PAS considerados

	Caudal da Bomba, m <sup>3</sup> /h	Tempo de Recirculação
<b>PAC</b>	21 170 (2 por grupo)	9 min
<b>PCC</b>	100 (1 por grupo)	30 h
<b>PAS</b>	650 (Quantidade máxima por grupo)	1.2 h

A central possui 3 filtros gravimétricos, um por grupo gerador. Os filtros têm 3 camadas (1 de carvão ativado e 2 de areia) com duas câmaras. A camada de carvão ativado tem como principal

objetivo a retenção de matéria orgânica. A filtragem assegura que os sólidos em suspensão totais não excedem um máximo de 75 ppm.

Ao ocorrer a filtragem da água do rio, o enchimento do filtro sofre saturação progressiva, para tal, este realiza uma contra lavagem. Os efluentes desta contra lavagem são encaminhados para uma bacia de retenção. Aí, as lamas depositam no fundo da bacia e são posteriormente encaminhadas para tratamento de resíduos. A água da bacia é devolvida ao rio se cumprir os parâmetros de concentração de cloro residual livre e de cloro residual total, sendo de 0.5 ppm e 1 ppm, respetivamente. Estes valores estão previstos na legislação abordada no Capítulo 2. O processo de contra lavagem pode ser induzido. O funcionamento dos filtros não está dependente de bombas, operando por diferença de pressão. Caso, os parâmetros se encontrem acima dos estabelecidos por lei, recorre-se ao doseamento de metabissulfito de sódio na bacia de retenção, honorando os custos do processo.

### 1.1.2. Desinfecção Química

Atualmente, a Central Termoelétrica do Ribatejo utiliza hipoclorito de sódio para tratar a água do rio Tejo e, ácido clorídrico para controlo de pH. Sendo o caudal de água tratado variável dependendo da atividade dos 3 grupos, ou seja, do funcionamento das PAC. O tratamento químico é realizado em contínuo, caso se encontre algum grupo em funcionamento, sendo mantido um cloro residual livre ente 1 a 2 ppm. Sendo realizada uma desinfecção bianual ao sistema prevista na legislação e normas ambientais abordadas no Capítulo 2. No entanto, nem sempre os resíduos de biocida se verificam, registando-se sub e sobredosagens. As sobredosagens aceleram a corrosão dos equipamentos e das estruturas envolvidas no circuito de refrigeração principal, enquanto que as subdosagens permitem um maior crescimento de microrganismos.

O grupo 30 é o que regista maiores problemas associados às sobredosagens e respetivos sinais de corrosão. Os resultados de cloro residual livre deste grupo, no ano de 2018, encontram-se no gráfico da Figura 1. . Apenas são consideradas as concentrações quando o grupo se encontrou em funcionamento. Visto que, só ocorre injeção de biocida e regulador de pH com o funcionamento das bombas PAC.

Tendo em conta a agressividade do hipoclorito de sódio, existe uma crescente preocupação numa melhoria, para tal, escolhe-se a mudança de biocida como uma possível solução.

Os efeitos visíveis no circuito de injeção de produtos químicos e na estrutura da torre de arrefecimento estão representados na Figura 1.

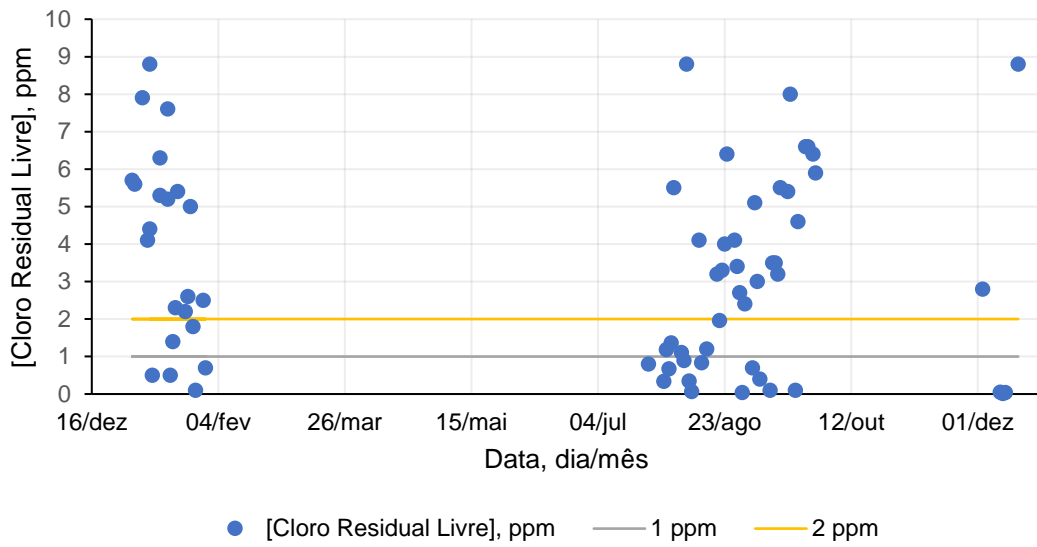


Figura 1.3 - Concentração de cloro residual livre no grupo 30 em funcionamento no ano de 2018.



Figura 1.4 - Corrosão visível a) teto do parque de armazenamento de produtos químicos por cima do tanque de HCl; b) e c) bombas doseadoras de produtos químicos; d) e e) corrosão na estrutura da torre de arrefecimento.

Os materiais principais do circuito de refrigeração utilizados na Central Termoelétrica do Ribatejo encontram-se no Apêndice B.

Os dados referentes ao uso de químicos no ano de 2018 encontram-se na Tabela 1.2. É de notar que durante este período um dos pontos de injeção de biocidas se encontrava fora de serviço, sendo a dosagem realizada apenas no ponto de injeção da água de recirculação.

Tabela 1.2 - Valores e Quantidades Referentes a 2018.

Composto	Quantidade, t
Ácido Clorídrico	401.3
Hipoclorito de Sódio	413.2

A alteração de biocida proposta é o uso de dióxido de cloro. A produção deste biocida tem que ser realizada no local de injeção tendo em conta que, existem problemas do seu transporte e armazenamento derivados da sua perigosidade.

Logo, para a sua produção foram instalados dois geradores nas instalações da central, junto aos dois pontos de injeção de biocida, Figura 1.5.



Figura 1.3 - Gerador de dióxido de cloro.

O funcionamento do reator do gerador é simples, encontrando-se sob o efeito de vácuo. Como reagentes é utilizado ácido sulfúrico a 78% e purato. O purato é um reagente fornecido pela

empresa que instalou os geradores, à base de peróxido de hidrogénio e clorato de sódio. À saída do reator este é misturado com uma água de arraste com baixo consumo de biocida.

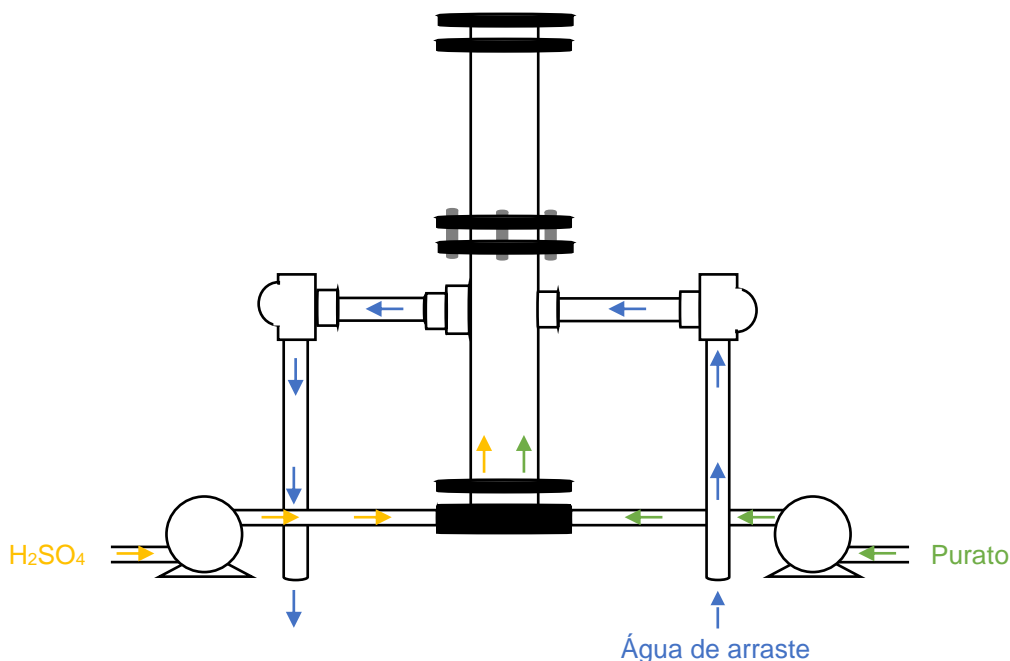


Figura 1.4 - Esquema do gerador de ClO<sub>2</sub> implementado na Central Termoelétrica do Ribatejo.

Para regular a injeção de biocida é utilizado o potencial de oxidação-redução, estando as condições estabelecidas na Central Termoelétrica do Ribatejo descritas na Tabela 1.3. Nas desinfecções bianuais pretende-se obter um residual de 5 ppm utilizando-se um *set point* entre 750/800 mV.

Tabela 1.3 - *Set-point* utilizado na desinfecção com hipoclorito de sódio e ácido clorídrico.

Parâmetro	<i>Set-point</i>
rH	entre 650 e 700 mV
pH	entre 7.4 a 7.8

De modo a assegurar uma desinfecção eficaz, é realizado um controlo mensal, pelos laboratórios EDP Labelec. É ainda controlado semanalmente o crescimento microbiano quantificando o número de unidade formadoras de bactérias aeróbias totais, leveduras e fungos presente através do uso de kits de *dip slide*.

# 2

## Introdução Teórica

---

A primeira barreira para prevenir a presença de microrganismos na água a tratar é a preservação das suas origens evitando assim a sua inoculação nos circuitos. No entanto, principalmente em zonas industriais, estes leitos encontram-se contaminados com efluentes domésticos e indústrias, introduzindo na água elevadas quantidades de matéria orgânica. A matéria orgânica pode formar ou agravar, no sistema de refrigeração, problemas como o biofilme, corrosão e desenvolvimento microbiano. Portanto, a desinfecção química destas águas torna-se essencial para a destruição e inativação dos microrganismos patogénicos nela existentes.

A desinfecção é realizada em águas potáveis, águas sanitárias e circuitos de refrigeração, entre muitos outros sistemas, pelo que a adequabilidade do biocida utilizado depende das condições de operação do sistema e da qualidade da água a tratar.

Atualmente, o objetivo da desinfecção de águas é conseguido recorrendo a meios físicos e/ou agentes químicos. Em termos de processos físicos, o mais utilizado para tratamento de água é a aplicação de energia térmica e radiação UV. No entanto, existem outros processos de membranas e filtração. Quanto aos processos químicos, os mais utilizados são o cloro e derivados, ozono e dióxido de cloro [8], [9].

Os agentes químicos são os mais utilizados na desinfecção da água de circuitos de refrigeração, principalmente por apresentarem menos custos económicos associados ao tratamento de grandes volumes de água. Estes desinfetantes podem classificar-se como:

- Oxidantes Halogenados: Bromo, Cloro, Flúor e Iodo
- Oxidantes não Halogenados: Dióxido de Cloro, Ozono e Permanganato
- Não Oxidantes: Ácidos e Bases e Metais Pesados

Em geral, quanto maior o poder oxidante do desinfetante, maior será o seu potencial de desinfecção (Tabela 2.1) [8].

Tabela 2.1 - Valores de potencial de oxidação.

Composto	$E^{\circ}$ , mV
Ozono	2.07
Ácido Hipocloroso	1.49
Dióxido de Cloro	0.95
lão Hipoclorito	<0.5

Fonte:[10]

### 2.1. Circuitos de Refrigeração

Os circuitos de refrigeração são sistemas desenhados para retirar energia, sob a forma de calor, de outro circuito, ao qual este se encontra acoplado. Para o funcionamento destes circuitos é utilizado um fluido de arrefecimento, usualmente a água. O fluido tem que passar por um processo de tratamento químico e/ou físico, para que seja passível de ser utilizado, causando o menor número de problemas nos circuitos. Estes problemas podem passar pela diminuição de calor permutado, com a formação de biofilme; pela proliferação de organismos patogénicos; e, aumento da corrosão nos equipamentos e/ou estruturas.

A torre de arrefecimento é um dos equipamentos utilizado nesses circuitos. A Equação 2.1 exprime o balanço mássico nas torres de arrefecimento. Se o caudal de recirculação for de 21170m<sup>3</sup>/h e existir uma perda por evaporação de 1.29%, o caudal evaporado é de cerca de 270m<sup>3</sup>/h. O caudal de recirculação é igual ao caudal de entrada e saída. Existindo uma transferência de calor que resulta numa diminuição de aproximadamente 10°C no fluido quente.

$$Q_{Entrada} + Q_{Captado} = Q_{saída} + Q_{Purga} + Q_{Evaporado} \quad (2.1)$$

$$Q_{Evaporado} = 0.0129 * 20\ 858 = 269.07\ m^3/h$$

O caudal captado vai depender da potência produzida, o que influencia as perdas por evaporação, e da purga efetuada no sistema, Equação 2.2.

$$Q_{Captado} = Q_{Purga} + Q_{Evaporado} \quad (2.2)$$

Existem vários tipos de torres de arrefecimento, estando na Figura 2.1 o exemplo de uma com tiragem mecânica forçada, com a disposição de ventiladores na base de forma a auxiliar a passagem do ar. A estrutura mais comum de torre de arrefecimento é a de tiragem natural, onde de forma análoga à anterior o ar passa pela base da torre, mas sem necessitar de auxílio.

Com custo superiores, existem ainda torres de arrefecimento de tiragem induzida, onde os ventiladores se encontram localizados na saída do ar e, as estruturas são de menores dimensões.

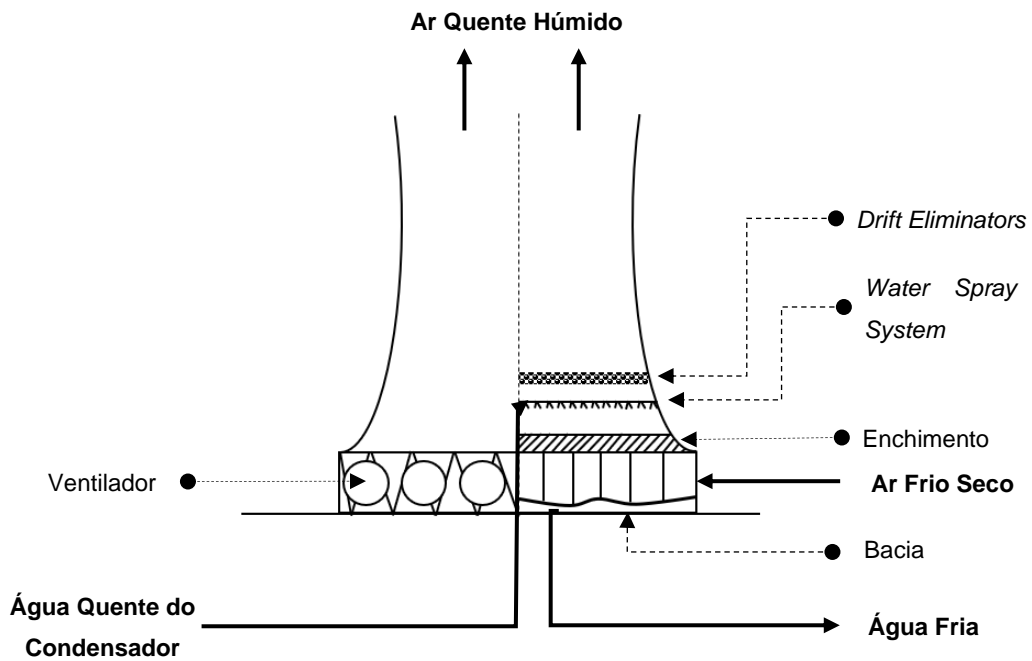


Figura 2.1 - Esquema de uma torre de arrefecimento com tiragem forçada.

Ao necessitarem de uma desinfecção, esta precisa de ser controlada. Este controlo é geralmente realizado com recurso ao potencial de oxidação-redução. Este permite uma avaliação rápida do nível de desinfecção da água e pode ser correlacionado com os níveis de cloro residual livre.

Na Figura 2.2 é possível verificar a relação entre o rH e o cloro residual livre, consoante o pH. Estes valores são apenas verificáveis caso se utilize biocidas como o cloro, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio.

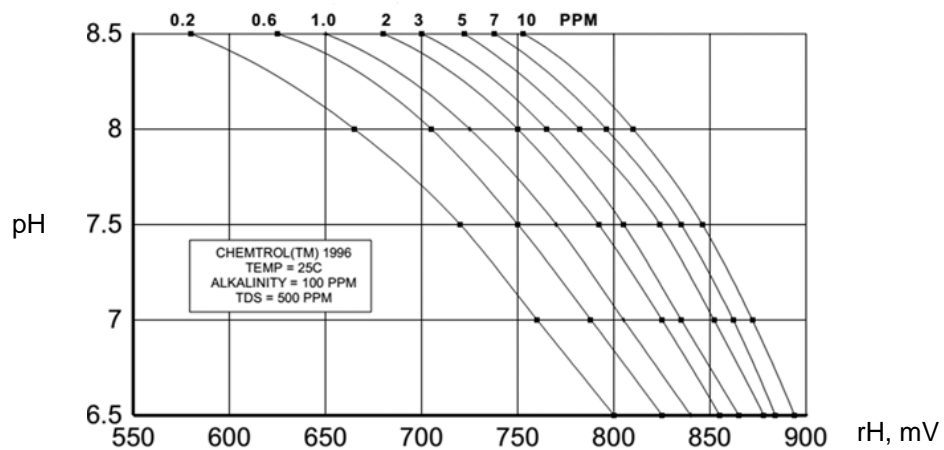


Figura 2.2 - Potencial rH em função do pH e da concentração de cloro residual livre.

Fonte: [11]

O controlo pode ainda ser realizado recorrendo-se à leitura em contínuo da concentração de residual de biocida utilizado. No entanto, o potencial oxidação-redução é tido como a medida

mais fiável visto que, leituras de residual de biocidas podem ser falaciadas por outros compostos presentes na água que não advêm da desinfeção, como os cloretos [12].

### 2.2. Crescimento Microbiano

Dependendo da finalidade da água tratada, a composição microbiológica da água torna-se um ponto fulcral. A finalidade vai ditar o grau de desinfeção microbiológico necessário.

Tomando como exemplo o tratamento de água utilizado em sistemas de refrigeração que recorrem ao uso de torres de arrefecimento, o grau de desinfeção do sistema não precisa de ser elevado, quando equiparado ao tratamento de água potável. Porém, a composição microbiológica das águas é um aspeto de extrema importância, pela possibilidade de se desenvolverem inúmeros microrganismos potencialmente patogénicos para o ser humano como a *Legionella*.

A *Legionella* é uma bactéria gram-negativa e aeróbia que se encontra em ambientes aquáticos naturais e artificiais, como sistemas de arrefecimento [13]. São conhecidas 52 espécies de *Legionella*, sendo a *Legionella pneumophila* reconhecida como a mais patogénica. Esta bactéria causa uma infeção respiratória, atualmente conhecida como a doença dos Legionários.

A propagação da bactéria é realizada através de gotículas de vapor de água contaminada ou aerossóis de pequenas dimensões. Logo, a doença dos Legionários, não é transmissível por ingestão de água contaminada [14].

O caso mais mediático em Portugal de um surto de *Legionella pneumophila* ocorreu em Vila Franca de Xira, em 2014. Neste, foram notificados 532 casos com morte de 14 pessoas [15]. Assim, é essencial assegurar-se uma desinfeção da água dos sistemas mais propícios ao seu desenvolvimento e propagação.

Contudo, existem outros parâmetros que podem contribuir para a mitigação do crescimento da *Legionella*. Um deles passa por evitar temperaturas de crescimento ótimo da bactéria (Figura 2.3).

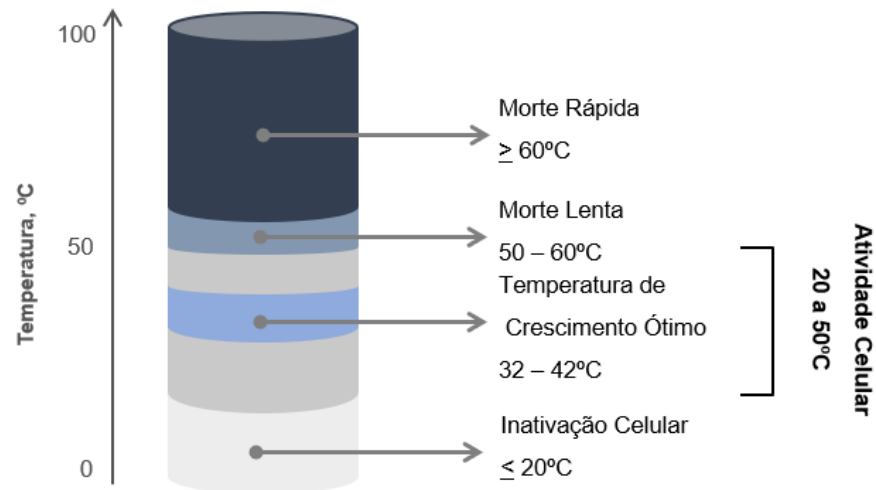


Figura 2.3 - Atividade Celular da Bactéria *Legionella pneumophila* consoante a temperatura.

Fonte: [16]

Adicionalmente à temperatura ótima, esta bactéria necessita de ferro e cisteína no meio para um bom funcionamento do seu metabolismo, bem como um local com bom arejamento, sendo este fornecido nas torres de arrefecimento [11,13].

Devido à impossibilidade de cancelar todos estes parâmetros em sistemas de refrigeração, a qualidade da água tem que ser monitorizada de acordo com a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Parâmetros indicadores de qualidade da água em sistemas de arrefecimento (Real Decreto Espanhol 865/2003).

Parâmetros	Valores Máximos
Turvação	15 NTU
Ferro Total	2 ppm Fe
Bactérias Aeróbias	<10 <sup>4</sup> ufc/ml
pH	6.5-9.0

(a água não deverá apresentar características extremamente incrustantes nem corrosivas)

Fonte: [17]

Existem inúmeras medidas preventivas para se evitar o crescimento quer da *Legionella*, quer das restantes bactérias, fungos e algas. No entanto, existe inúmeros fatores que impedem a eliminação por completo de crescimento microbiano. É importante uma mitigação das áreas de potencial estagnação de água, considerando que estas encorajam a formação de biofilmes. Esta formação protege as bactérias de temperaturas adversas e de desinfetantes, proporcionando

ainda um ambiente propício rico em nutrientes [18], [19]. Para além destas medidas preventivas podem ainda ser tomadas ações como o uso de desinfetantes químicos:

- Interferem na biossíntese, impedindo a síntese de proteínas, coenzimas, parede célula e ácido nucleicos;
- Interferem no metabolismo e no crescimento celular, através da inativação de enzimas;
- Alteram a permeabilidade da membrana;
- Destruição da estrutura celular.

A ausência de tratamento pode conduzir à formação de depósitos, incrustações e degradação das superfícies metálicas por corrosão, existindo um crescimento exponencial microbiano. Este crescimento e corrosão associada pode causar entupimentos no circuito de refrigeração e riscos para a saúde pública.

### 2.2.1. Biofilme e *Biofouling*

Com o crescimento microbiano ocorre o agravamento do biofilme no sistema. O biofilme é a formação de colónias de microrganismos formando uma estrutura funcional e coordenada [20]. É formado por exopolissacarídeos ou proteínas, onde as bactérias aí presentes, através do meio exterior ao biofilme e de simbiose, conseguem formar um ambiente próspero para o seu desenvolvimento. Podendo abrigar bactérias potencialmente patogénicas, como a *Legionella*.

A formação de biofilme causa inúmeros problemas nos circuitos de arrefecimento, nomeadamente, o aumento da resistência ao calor permutado, o que acaba por se traduzir em custos de produção mais elevados. O desenvolvimento do biofilme vai ainda aumentar os problemas de corrosão existentes e o coeficiente de fricção e causar o entupimento de membranas e filtros [21].

Inicialmente, a formação de biofilme, numa superfície limpa, ocorre devido à deposição de matéria orgânica suspensa na água. Esta deposição é desencadeada por fenómenos de *biofouling*, onde organismo como o fitoplâncton se começam a agregar nestas superfícies, criando um ambiente propício para o alojamento de bactérias [22].

O *biofouling* é a deposição de organismos nos circuitos, quer a nível do *microfouling* (ex.: algas), quer a nível de *macrofouling* (ex.: crustáceos). Estes organismos são atraídos pelo calor e causam problemas análogos aos causados pelo biofilme. A sua deposição encontra-se dependente de diversos fatores físicos, químicos e biológicos característicos de cada sistema [23].

O *macrofouling* relativo à deposição de crustáceos, torna-se um inconveniente nos circuitos. A sua deposição provoca entupimentos nos sistemas, colocando em causa o seu funcionamento.

O crustáceo com historial extensivo de problemas de entupimento em circuitos de arrefecimento na Península Ibérica é o mexilhão zebra. Estes são uma espécie invasora que tem vindo a alargar rapidamente a sua área geográfica. No entanto, ainda não se registaram casos em Portugal.

Em Portugal, a população de crustáceos é a corbícula, ou ameijoia asiática, presente em locais como o rio Tejo. No entanto, apesar de constituir uma espécie invasora, não causa problemas significativos nos circuitos. Visto que, excepcionalmente se deposita nas superfícies de estruturas ou equipamentos, vivendo solta no meio envolvente.

É possível diminuir ou eliminar a formação de biofilme e *biofouling* utilizando um desinfetante químico adequado. Adicionalmente pode ser utilizado um biodispersante para mitigar a problemática de biofilme.

### 2.3. Corrosão de Superfícies

A corrosão pode ser definida como a destruição de um metal por reações químicas e eletroquímicas com o meio envolvente. Em circuitos de refrigeração, a corrosão causa falhas nos equipamentos, o que resulta num custo económico acrescido; e, numa perda de capacidade de transferência de calor, devido ao *fouling* causado pela acumulação de produtos da corrosão. Alguns componentes do sistema acabam por ter que ser substituídos ou reforçados ao longo do tempo [24].

O oxigénio presente na água vai acelerar os problemas relacionados com este fenómeno. Sendo que em circuitos fechados, este acaba por ser consumido deixando de ser um problema. No entanto, em sistemas abertos, há uma exposição contínua, existindo sempre uma elevada disponibilidade de oxigénio, acabando estes sistemas por serem mais propícios a problemas associados à corrosão [24, 25].

A corrosão pode ser classificada como geral ou localizada (ex.: *pitting*). A corrosão geral é a perda de material uniformemente ao longo da superfície do metal. Normalmente, este tipo de corrosão não leva a perdas rápidas de eficiência no sistema, visto que é facilmente identificada num estágio inicial. De forma distinta, a corrosão localizada torna-se imprevisível. Esta acaba por formar cavidades ou furos no material, ocorrendo fugas do fluido circulante [26].

Para além de potenciais fugas, existem outros problemas associados, como é o caso da redução de transferência de calor causando o *scaling* da superfície. Isto ocorre quando o metal reage com oxigénio, cloro e/ou inibidores presentes no fluido de arrefecimento e ocorre a precipitação à superfície do metal, criando uma camada que funciona como barreira para a transferência de calor.

De forma geral, a corrosão pode ser controlada ou mitigada em circuitos de refrigeração, através do controlo do pH do fluido de arrefecimento, do uso de inibidores de corrosão e de materiais

resistentes ao meio envolvente. Caso sejam utilizados inibidores de corrosão, estes criam uma camada hidrofóbica que envolve o metal, diminuindo assim a corrosão. Estes inibidores podem ser utilizados apenas em partes do sistema que estejam mais suscetíveis a este fenómeno.

A qualidade da água também tem que ser tida em conta. O efeito corrosivo da água depende da sua composição química, nomeadamente das concentrações de iões. Por exemplo, uma maior dureza da água introduz no sistema um maior número de iões de cálcio e manganês, que são grandes causadores de *scale* na superfície dos metais [24]. A corrosão não é exclusiva dos metais, podendo ocorrer erosão, devido ao uso de produtos químicos agressivos, noutro tipo de equipamentos como as torres de arrefecimento.

### 2.4. Desinfeção Química

A desinfeção química de um sistema é realizada consoante as características do mesmo, tendo em conta o fator económico. Ou seja, dependendo do custo associado à desinfeção, é realizado um plano de desinfeção de modo a que este seja o mais reduzido possível.

A maioria das desinfeções realizadas em circuitos de refrigeração são em contínuo, onde é estabelecido um valor de rH e/ou um valor de residual livre. No entanto, caso a eficiência do biocida utilizado seja alta e as características da água a desinfetar assim o permitam, pode-se recorrer a injeções por choque. Usualmente, neste tipo de desinfeção é escolhido períodos do dia onde o biocida se mostra mais eficaz. O número de injeções e a quantidade de biocida utilizado por injeção vai depender das características da água.

#### 2.4.1. Cinética da Desinfeção

O principal modelo utilizado para descrever o decaimento microbiano em processos de desinfeção é o de *Chick-Watson*. De acordo com este modelo, a taxa de inativação,  $dN/dt$ , vai depender do tempo de contacto,  $t$  (min), e da concentração do desinfetante,  $C$  (ppm), (Equação 2.3),

Um dos fatores mais importantes para determinar a eficiência do biocida utilizado é o fator  $Ct$ . Este fator é característico para cada agente de desinfeção e para cada microrganismo que se pretende eliminar. De um modo geral o dióxido de cloro é mais eficaz que o hipoclorito de sódio, na eliminação da bactéria *Legionella pneumophila*, como pode ser observado na Tabela 2.3, visto que apresenta o valor de  $Ct$  mais reduzido [27].

Tabela 2.3 - Eficiência do Cloro e do Dióxido de Cloro na Eliminação da *Legionella pneumophila*.

Biocida	Organismo	T, °C	pH	Ct <sub>99.9%</sub>
Cloro	<i>Legionella pneumophila</i>	25	8	210
		43	8	60
Dióxido de Cloro	<i>Legionella pneumophila</i>	30	8	0.4

Fonte: [27]

De notar que o Ct<sub>99.9%</sub> é relativo à inativação de 99.9% de indivíduos da espécie considerada.

A constante de inativação, k, é função da dosagem do agente de desinfecção, do tipo de microrganismo e das condições da água [8, 28].

$$\frac{dN}{dt} = -kC^n N \quad (2.3)$$

Onde,

n – Coeficiente de Diluição (Coeficiente Empírico)

N – Concentração de microrganismos no tempo t

t – Intervalo de tempo considerado

C – Concentração de microorganismos

Se for considerado que a concentração de desinfetante não varia com o tempo é possível simplificar na Equação 2.4.

$$\ln \left( \frac{N}{N_o} \right) = -kC^n Nt \quad (2.4)$$

No – Concentração Inicial de Microrganismos

Em muitos casos, o coeficiente de diluição do modelo de *Chick-Watson* é próximo de 1. Assim, como consequência, para valores fixos do parâmetro Ct, obtém-se a mesma eficiência de desinfecção, se a temperatura e o pH da água forem constantes. A dependência da eficiência do processo de desinfecção em relação à temperatura é quantificada pela expressão de *Ahrrenius* (Equação 2.5).

$$k' = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Onde,

E -Energia de Ativação

R-Constante dos Gases Perfeitos

Mais tarde, *Hom* propôs uma variante ao modelo onde considerou uma relação entre a concentração do desinfetante e do tempo de contato com as constantes empíricas m e n (Equação 2.6). Considerando que a concentração não varia em função do tempo obtém-se a Equação 2.7, e casos em que o m seja 1, passamos a ter o modelo de *Chick-Watson*.

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -KC^nN \quad (2.6)$$

$$\frac{dN}{dt} = -kC^n t^{m-1}N \quad (2.7)$$

Onde,

$K = k/m$

As constantes e coeficientes podem ser obtidos por regressão em ensaios de desinfecção sob condições controladas, como o pH, temperatura, cor e turbidez.

Tem ainda que ser tido em conta que a concentração de desinfetante usado decai ao longo do tempo, devido às reações que vão ocorrendo com os mais diversos componentes presentes na água. Ou seja, a taxa de inativação dos microrganismos ao longo do tempo e a concentração de desinfetante disponível não vão ser constantes. Neste sentido, é possível modelar o decaimento da concentração de desinfetante pela Equação 2.8.

$$C = C_0 e^{-k't} \quad (2.8)$$

Onde,

$k'$  – Taxa de Decaimento da Concentração do Desinfetante

$C_0$  – Concentração Inicial do Desinfetante

Ao substituir a Equação 2.8 na Equação 2.4 é possível ter em conta o decréscimo da concentração de desinfetante disponível ao longo do tempo de contacto, Equação 2.9.

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\left(\frac{m}{nk}\right)^m kC_0^n \left[1 - e^{-\left(\frac{nk't}{m}\right)}\right]^m \quad (2.9)$$

### 2.4.2. Escolha do Agente Desinfetante

A escolha do biocida tem como base o uso que se pretende dar à água tratada e às características associadas à qualidade e quantidade de água no sistema. Ou seja, no caso da água para consumo humano, é importante ter-se em conta a formação de DPB's que podem ser tóxicos (quer para o ambiente, quer para a saúde pública) ou afetar a qualidade da água tratada.

Fatores que influenciam a formação de DBP's [29]:

- Concentração de desinfetante na água a tratar;
- Tempo de contacto;
- Temperatura;
- TOC;
- pH.

Estes produtos são extremamente complexos de serem removidos da água, pelo que, caso se queira uma menor concentração no final da desinfecção, deve-se recorrer a processos de pré-tratamento de forma a reduzir a matéria orgânica presente [8].

Para a escolha correta do desinfetante a utilizar tem de ser tido em conta outros parâmetros. Este tem que ter uma capacidade de destruir ou inativar os organismos presentes na água em estudo, ser economicamente viável e pouco corrosivo para os materiais e equipamentos. Caso a água seja para consumo humano, a toxicidade, quer dos DPB's quer do biocida, é um fator a considerar.

No tratamento de águas utilizadas em circuitos de refrigeração, a escolha do desinfetante passa pela utilização de concentrações residuais que impeçam a proliferação de organismos patogênicos e, que assegurem o bom funcionamento do sistema. Não sendo a toxicidade da água tratada um fator crucial. No entanto, a legislação prevê um limite de cloro residual livre e cloro residual total na água devolvida aos leitos do rio, de modo a não afetar a biodiversidade.

Os organismos potencialmente prejudiciais são bactérias, algas e fungos. Apesar dos fungos apresentarem estruturas mais complexas, as bactérias e as algas apresentam algumas semelhanças na sua estrutura celular o que facilita a sua destruição ou inativação. Os componentes maioritários de uma célula são a parede, o citoplasma e o material do núcleo. Para que as células possam sobreviver e proliferar, os componentes celulares têm que se manter agregados e a trabalhar em conjunto de forma a garantir o bom funcionamento da célula.

A parte económico-financeira tem um peso elevado na escolha do biocida, pelo que tem que apresentar resultados positivos de desinfeção a custo acessível e oferecer condições seguras de armazenamento, transporte e uso. É ainda essencial que a leitura no local seja facilitada por forma a controlar de modo eficaz as concentrações introduzidas e concentrações residuais do desinfetante. Atualmente não existe um desinfetante que cubra todas essas exigências.

A maioria dos desinfetantes são fortes oxidantes e/ou originam oxidantes como produtos secundários, estes vão reagir com os compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água. Idealmente, pretende-se que não haja resíduos do agente oxidante aquando do fim do tratamento, não sendo possível garantir que tal aconteça. Contudo, pode existir uma mitigação destes, caso seja necessário [29].

### 2.5. Cloro e Derivados de Cloro

O cloro e derivados têm sido os desinfetantes químicos mais utilizados no tratamento de águas. Em particular pelos seus custos mais baixos em comparação com os outros desinfetantes no mercado, quer a nível de reagentes, quer a nível de implementação de equipamentos, utilizando uma tecnologia relativamente simples na sua produção [8, 28].

Este tem ainda sido atrativo pela sua eficiência na inativação de uma larga gama de microrganismos patogênicos, as concentrações residuais da desinfeção são facilmente quantificadas e tem tido um histórico de sucesso em termos de desinfeção ao longo dos anos de utilização [8].

O uso de cloro para fins de desinfecção é tipicamente utilizado em três formas, como cloro gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio.

### 2.5.1. Cloro Gasoso

O cloro gasoso é uma combinação neutra de duas moléculas de cloro, Figura 2.4.

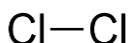
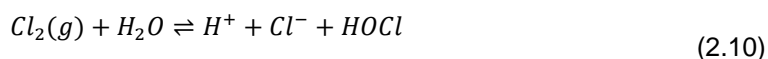


Figura 2.4 - Molécula de Cloro

É um composto tóxico muito corrosivo, que pode facilmente ser gerado e armazenado. Este é fornecido às instalações sob a forma de gás liquefeito sob pressão. Ao entrar em contacto com água pode facilmente precipitar, formando  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a temperaturas inferiores a 9.6°C. Para evitar este problema, a água que vai ser tratada com cloro, deve ser mantida a temperaturas entre os 10°C e os 26°C.

Este composto hidrolisa rapidamente em água para formar ácido hipocloroso, HOCl, descrito na equação química abaixo.



Assim, com a adição de cloro à água, esta vai sofrer uma diminuição no pH com a formação de  $\text{H}^+$ . O ácido hipocloroso que se forma durante a hidrolisação do cloro, é um ácido fraco,  $\text{pK}_a \sim 7.5$ , o que se vai traduzir numa dissociação em hidrogénio e ião hipoclorito. [30]

O HOCl é um ácido fraco, formado pela adição de cloro na água, o qual se dissocia rapidamente, controlando a ação desinfetante e oxidante do cloro.

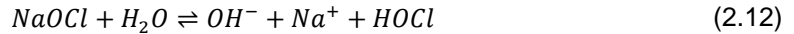


Caso o pH do meio esteja compreendido entre 6.5 e 8.5 a dissociação é incompleta, havendo HOCl e OCl<sup>-</sup>. Se este for relativamente mais baixo ocorre preferencial a não dissociação de HOCl; se o pH for superior a 8.5 o ácido hipocloroso dissocia-se em ião hipoclorito. Tendo em conta que o potencial biocida do ácido hipocloroso,  $E^\circ = 1.49$ , é superior ao ião hipoclorito,  $E^\circ < 0.5$ , torna-se mais benéfico o pH de operação ser mais baixo [8, 30].

### 2.5.2. Hipoclorito de Sódio

O hipoclorito de sódio é produzido aquando da dissolução de cloro gasoso em hidróxido de sódio. Apresentando-se sob a forma de uma solução aquosa, com aproximadamente 15% (w/w) de cloro ativo. A solução usada na Central Termoelétrica do Ribatejo detém 13% (w/w) de cloro ativo. A estabilidade da solução depende da concentração de cloro ativo, temperatura e duração do armazenamento, visto que vai sofrendo perdas de cloro ativo ao longo do tempo.

O hipoclorito ao ser adicionado à água vai ter um efeito semelhante à hidrólise do cloro gasoso.



Contudo, ao contrário do que acontece com a adição de cloro à água, a adição de hipoclorito de sódio aumenta o pH, devido à formação de  $OH^-$  [30].

Em geral, a água do rio Tejo, apresenta pH de aproximadamente 8, predominando assim o ião hipoclorito, Figura 2.5.

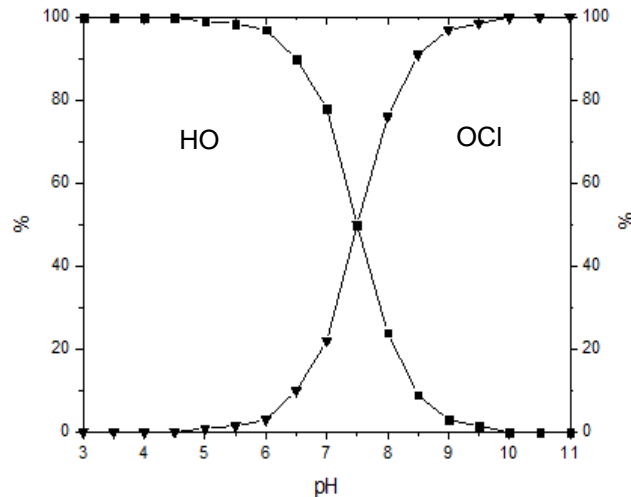


Figura 2.5 - Distribuição de HOCl e OCl- com a variação do pH.

Fonte: adaptado [11]

### 2.5.3. Cloragem

O principal objetivo da cloragem no tratamento de águas é a oxidação da matéria orgânica. E o princípio de desinfecção é geral, sendo o potencial do biocida devido à formação de ácido hipocloroso, após a adição à água, visto que este tem um maior potencial de oxidação-redução quando comparado com o ião hipoclorito. A adição de cloro é feita por etapas de acordo com a capacidade de redução da matéria orgânica presente na água a tratar, tendo em conta a Figura 2.6.

A cloragem pode ser subdividida em 4 zonas. Na **Zona A**, o cloro adicionado é consumido por componentes redutores presentes na amostra, ocorrendo ainda a oxidação de ferro e manganês. Nesta fase a quantidade residual medida é nula [31].

Na **Zona B**, o cloro vai reagir com matérias orgânicas e com o amoníaco livre ou combinado sob a forma de aminas, formando compostos organoclorados e cloraminas (possuem um baixo poder desinfetante). Começa a haver leituras de cloro residual, no entanto estas devem-se maioritariamente às cloraminas orgânicas e inorgânicas (cloro residual combinado) [31, 32].

Ao continuar a adição de cloro, atinge-se a um máximo de formação destes compostos, havendo a posterior destruição dos mesmos, **Zona C**. Na realidade, o cloro introduzido nesta fase serviu apenas para a destruição dos compostos formados na Zona B. É atingindo um ponto de rutura

ou *breaking point* caracterizado por um mínimo de cloro, sendo que, a partir desse ponto todo o cloro adicionado passa a cloro residual livre (constituído pelas formas dissolvidas de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ ), **Zona D**. Só desse ponto se pode assegurar uma desinfecção eficaz [33].

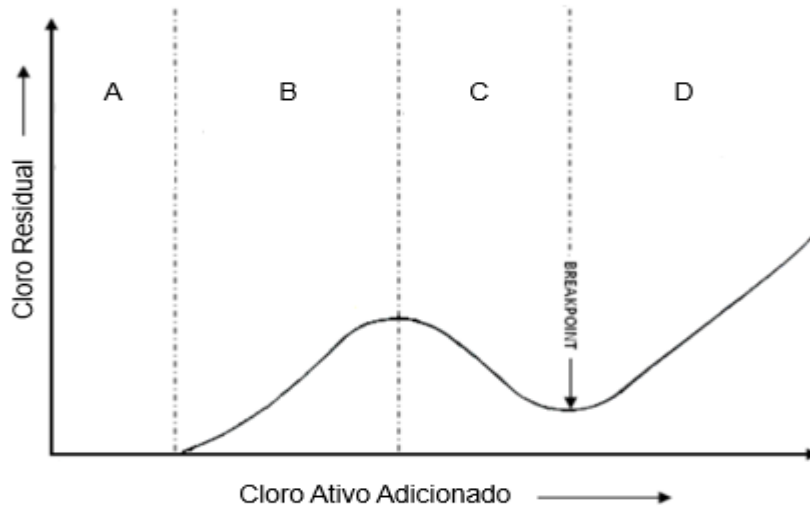


Figura 2.6 - Cloro residual em função do cloro adicionado.

Fonte: adaptado [32]

Assim, de modo a garantir a desinfecção é necessário alimentar cloro ativo até superar a carência da água, assegurando que todas as reações secundárias são realizadas.

Normalmente, a medida do cloro residual conduz a valores inferiores ao cloro adicionado à água, sendo a diferença desses valores o consumo/carência de cloro. Este consumo vai depender da temperatura, composição da água e do tempo de contacto. Esta carência é inerente à qualidade da água.

É importante considerar que a cloração de uma água, em especial se for salgada ou salobra com presença de brometo e iodeto, conduz à oxidação destes produtos originando compostos oxidados tais como o  $\text{HOBr}$  e  $\text{I}_2$ . Embora estes compostos não contêm cloro, eles são detetados analiticamente e registados como parte do cloro residual livre ou total [28].

Fatores determinantes na desinfecção com cloro:

- Tempo de contacto
- Temperatura
- Turvação
- pH

A turvação está diretamente relacionada com a quantidade de matéria orgânica presente na água, assim, quanto maior esta for, maior será a carência de cloro apresentada. Para diminuir a turvação pode ser realizado um processo de pré-tratamento ou aumentar o tempo de contacto [8].

No que diz respeito à temperatura, o seu aumento reduz ligeiramente o poder desinfetante. Devido maioritariamente à ligeira diminuição da concentração de ácido hipocloroso em relação ao ião hipoclorito. No entanto, proporciona um aumento na velocidade da desinfeção, influenciando positivamente a sua cinética [29, 31].

## 2.6. Dióxido de Cloro

O dióxido de cloro,  $\text{ClO}_2$ , é uma combinação neutra de oxigénio e cloro no estado de oxidação +4, mantendo o radical mesmo quando diluído numa solução aquosa.

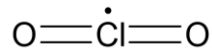


Figura 2.7 - Molécula dióxido de cloro.

Não se hidrolisa, e detém um elevado espectro de pH onde é eficaz (entre 5 e 10), com reduzida formação de Trihalometanos, THM's, a condições normais de aplicação de dióxido de cloro na água [28].

A concentrações muito elevadas reage violentamente com agentes redutores, no entanto, é estável numa solução diluída que esteja longe de fontes de radiação UV. Não pode ser comprimido e vendido comercialmente, por ser explosivo quando se excedem concentrações 10% (v/v) em ar, sendo assim gerado no local de aplicação [29].

O dióxido de cloro é um agente oxidante e não agente de cloração, visto que não há formação de THM's nem ácidos haloacéticos, HAA's, nas condições usadas nos sistemas de tratamento de águas de circuitos de refrigeração, ao contrário do hipoclorito de sódio como explicado anteriormente [34]. O comportamento do dióxido de cloro como agente oxidante funciona predominantemente através de um processo eletrolítico, caracterizado pela atração de eletrões devido à existência de um radical livre. Este mecanismo de oxidação é diferente do utilizado pela maioria dos outros desinfetantes onde ocorre uma substituição ou adição de grupos ou compostos através da oxidação [35].

Com o uso deste desinfetante ocorre uma oxidação da matéria orgânica e inorgânica e, as formações de produtos secundários destas reações vão ser extremamente dependentes de diversas condicionantes, semelhantes às que condicionam a cloração.

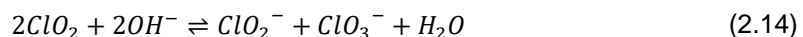
No caso da temperatura, a eficiência do  $\text{ClO}_2$  vai ser afetada, quanto mais baixa, menor a eficiência. Sendo que, na maioria dos casos a eficiência maior encontra-se presente entre valores de pH de 6 a 9, e a eficiência de desinfeção aumenta com o pH. No entanto, há estudos onde o pH não alterou a inativação dos microrganismos.

A quantidade de matéria orgânica presente na água que se pretende tratar também afeta a eficiência de desinfeção com dióxido de cloro, de forma análoga à cloração.

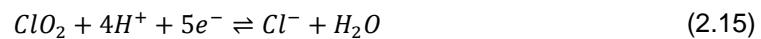
Ao ser aplicado à água, este vai entrar em contacto com matéria redutora, por exemplo matéria orgânica e, na presença de eletrões vai ser reduzido a clorito [30]. É de notar que o clorito é relativamente estável na presença de matéria orgânica e proporcional à concentração inicial de  $\text{ClO}_2$ .



Como foi referido, o pH vai ser fulcral na determinação dos produtos secundários aquando do uso de dióxido de cloro e, este pode ainda ter o seu poder de oxidação reduzido consoante as condições do sistema. Assim, em condições alcalinas vai ocorrer a formação de clorito e clorato, preferencialmente.



Em soluções ácidas o produto predominante secundário da desinfeção vai ser o cloreto.

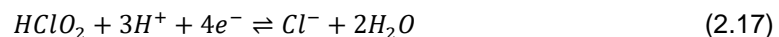


Assim, os principais produtos secundários, a pH's usuais no tratamento de águas, vão ser clorito, clorato e cloreto, sendo que sobe condições estáticas a 25°C, aproximadamente 50 a 70% do dióxido de cloro origina clorito e 30% é convertido em cloratos e cloretos.[8] A distribuição de cloritos e cloratos depende do pH, da razão de consumo e dose de dióxido de cloro introduzida, da eficiência da reação de geração de dióxido de cloro e das reações fotoquímicas. No entanto, ocorre preferencialmente a formação de cloratos a valores de pH elevados e na presença de luz UV [8, 29].

Dada a formação de clorito, pode ainda ocorrer a formação de ácido cloroso. Esta formação, mais uma vez, está dependente do pH do meio [30].



Este é considerado como um poderoso oxidante, podendo ainda auxiliar no processo de desinfeção (Equação 2.17).



No entanto, esta reação não é usualmente observável no tratamento de água, podendo dever-se em parte ao intervalo de pH a que é realizado esse tratamento, visto que a pH's neutros há uma reduzida formação de ácido cloroso.

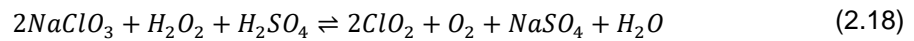
O dióxido de cloro também se torna benéfico para oxidar o ferro e manganês solúvel para formas mais facilmente removíveis através de sedimentação e filtração. O dióxido de cloro reduz-se ao cloreto quando reage com o ferro ou manganês. No entanto, são necessárias concentrações de 1.2 ppm de  $\text{ClO}_2$  para remover 1.0 ppm de ferro, e 2.5 ppm de  $\text{ClO}_2$  para remover 2.5 ppm de manganês [8]. Nem todos os compostos inorgânicos são oxidados pelo dióxido de cloro, como é

o caso do brometo. Este, na ausência de radiação UV, não vai ser oxidado pelo  $\text{ClO}_2$ , não formando bromofórmio ou bromato. Também não reage com amónia ou grupos amina [34].

## 2.7. Gerador de Dióxido de Cloro

A produção de dióxido de cloro é realizada através de um gerador em condições de vácuo. Sendo a forma como é produzido variável consoante a quantidade a produzir e as características do sistema onde se pretende que este seja utilizado.

A forma mais rentável de produzir dióxido de cloro é com base numa reação entre cloreto de sódio, peróxido de hidrogénio e ácido sulfúrico, de acordo com a equação:



Existem ainda outros métodos de sintetizar o dióxido de cloro. No entanto para desinfecções de grandes volumes de água são poucos os métodos eficazes. Estes mecanismos apresentam rendimentos e velocidade de reação mais baixos.

Os geradores são dimensionados de forma a obter um rendimento elevado na sua produção. Tipicamente o rendimento é de cerca de 95%, sendo calculado pela Equação 2.19 [8].

$$\% \text{Rendimento} = \frac{[\text{ClO}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + \left(\frac{67.45}{83.45}\right) [\text{ClO}_3^-]} \times 100 \quad (2.19)$$

Onde,

$[\text{ClO}_2]$  – Concentração de Dióxido de Cloro, ppm

$[\text{ClO}_2^-]$  – Concentração de Clorito, ppm

$[\text{ClO}_3^-]$  – Concentração de Clorato, ppm

São tidas em conta as concentrações de clorito e clorato visto que podem ser formados no reator caso haja cloretos, como impureza, na mistura reacional.

Os restantes métodos de produção de  $\text{ClO}_2$  encontram-se simplificados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Métodos alternativos mais comuns de sintetização de dióxido de cloro.

Geração	Reações	Características
Sistema Direto de Ácido	$4HCl + 5NaClO_2 \rightleftharpoons 4ClO_2(aq) + ClO_3^-$ <ul style="list-style-type: none"> <li>pH baixo</li> <li>Velocidade da reação baixa</li> </ul>	Produção limitada Rendimento ~80%
Cloro Gasoso-Clorito de Sódio	$Cl_2(g) + 2NaClO_2(aq) \rightleftharpoons ClO_2(aq) + 2NaCl$ <ul style="list-style-type: none"> <li>pH neutro</li> <li>Velocidade da reação elevada</li> </ul>	Utilização e manuseamento de cloro Rendimento ~95% Possibilidade de formação de DBP's organoclorados
Eletroquímica	$NaClO_2(aq) \rightleftharpoons ClO_2(aq) + e^-$ <ul style="list-style-type: none"> <li>Tecnologia Recente</li> </ul>	Produção limitada a 100 g/h

Fonte: [8]

## 2.8. Comparação entre Biocidas

As características do cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro encontram-se na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Comparação de biocidas: cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro.

Característica	Cloro	Hipoclorito de Sódio	Dióxido de Cloro
Custo	Baixo	Moderado	Moderado
Poder Oxidante	Alto	Alto	Moderado
Solubilidade em água a 25°C	6.5 g/L	29.3 g/L	3 g/L
Faixa de pH onde é eficaz	6-7	7-8	5-10

Fonte: [30], [36]

O dióxido de cloro tem a vantagem de não reagir com a maioria dos compostos orgânicos, não produzindo assim compostos orgânicos clorados passíveis de serem perigosos para o ambiente. No caso do hipoclorito de sódio, já não se verifica, ocorrendo a reação com grande parte da matéria orgânica presente na água e a produção de produtos secundários da desinfecção (Figura 2.8).

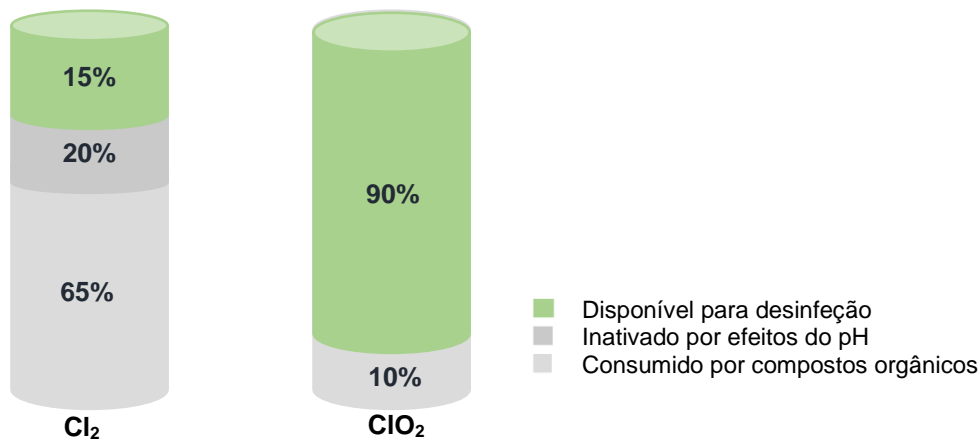


Figura 2.8 - Representação comparativa da desinfecção com cloro e dióxido de cloro.

Fonte: [35]

O dióxido de cloro é menos corrosivo do que o cloro e seus derivados, devido ao seu baixo valor de rH. Podendo, adicionalmente, remover ferro e manganês da água precipitando-os. No entanto é também um gás tóxico e explosivo quando em contacto com o ar. Adicionalmente, ao remover ferro da água, dificulta o crescimento e proliferação da *Legionella* [18]. No entanto, apresenta a desvantagem de ser mais volátil que os derivados de cloro, sendo facilmente removido por efeitos de *stripping*.

O hipoclorito de sódio está disponível a um preço mais reduzido, porém, apresenta desvantagens a nível económico a longo prazo e a nível ambiental, devido à deterioração dos equipamentos e à formação de DPB's com um potencial tóxico maior. Pela literatura, têm-se a mesma eficiência com uma concentração de ClO<sub>2</sub> mais baixa, em comparação com o hipoclorito de sódio, e a redução da corrosão dos componentes do sistema de refrigeração [28]. Baixando-se o nível de cloro residual de forma a assegurar a desinfecção, o que implica uma redução no consumo de biocida utilizado para o tratamento da mesma água.

Nos microrganismos, o ClO<sub>2</sub> afeta a célula em várias frentes, ao difundir-se para o interior da célula. Este vai afetar a síntese proteica através da oxidação direta da tirosina, metionina e cisteína, o que por consequência interfere em estruturas importantes das enzimas metabólicas [9]. Estudos mais recentes indicam ainda a interferência do ClO<sub>2</sub> na permeabilidade da membrana exterior e citoplasmática das células. Esta alteração resulta assim na libertação, por parte da célula, de componentes vitais [37].

Quando comparado com outros biocidas apresenta um poder de oxidação mais baixo, o que significa que reage com menos compostos, como compostos orgânicos e amónia. No entanto, é forte o suficiente para atacar ligações dissulfeto em aminoácidos que se encontram nas membranas das bactérias ou de outro material biológico. Eliminada bactérias mesmo quando estas se encontram inativas [38].

No caso do uso do hipoclorito de sódio, a inativação e/ou destruição é realizada maioritariamente pelo ácido hipocloroso. Este é uma molécula de reduzidas dimensões, tendo a capacidade de atravessar com facilidade a membrana celular, reagindo com o conteúdo plasmático. Causando a inibição de enzimas responsáveis pelos processos de oxidação-redução no metabolismo celular, causando a sua paragem, levando a célula à morte [39].

Porém, na maior parte dos casos, as bactérias não se encontram sozinhas na água, agregando-se e depositando-se numa superfície, formando um biofilme. A maioria dos biocidas encontra problemas ao não conseguir penetrar no biofilme, devido a uma “cola” polissacarídea que é segregada por bactérias como as *Pseudomonas*. O dióxido de cloro é especialmente eficaz na eliminação do biofilme, por se conseguir difundir neste e eliminar as bactérias que aí se encontram. No caso do cloro e seus derivados, estes só conseguem oxidar a camada superficial do biofilme, por serem usados em reações com açúcares inertes que nele se encontram, devido ao seu elevado potencial de oxidação [38, 39].

No caso do *biofouling* e no controlo de algas, o cloro é mais eficaz a concentrações mais baixas comparativamente ao dióxido de cloro, devido grande parte ao seu potencial de oxidação-redução[8]. No entanto, o dióxido de cloro apresenta-se como um biocida eficaz no controlo de algas atacando o anel de pirrol da clorofila, deixando o anel inativo. Como as algas não conseguem funcionar sem clorofila, acabam por morrer [38].

### 2.9. Legislação e Normas Ambientais

As empresas e organizações têm que se reger por normas implementadas quer pela legislação, quer por organizações ambientais. A legislação implementada em Portugal referente a este tipo de sistemas tem vindo a ser mais rígida devido à crescente preocupação com problemas ambientais e a surtos de bactérias patogénicas.

A EDP rege-se pela licença ambiental **LA nº 667/0.0/2017** estabelecida pela APA, Agência Portuguesa do Ambiente, emitida ao abrigo do artigo 21º do Decreto-Lei nº127/2013, de 30 de agosto (Regime de Emissões Industriais) e Declaração de Retificação nº 45-A/2013, de 29 de Outubro[40]. Aqui são estabelecidas diversas práticas a realizar no sistema de refrigeração, onde o operador deverá possuir protocolos de operação e manutenção, que abranjam uma inspeção regular a todas as partes do sistema, um programa de controlo e de tratamento da água do ponto de vista físico-químico e microbiológico, um programa de limpeza e desinfeção de todas as instalações e, a existência de um registo para cada um destes protocolos. Deve ainda ser evitada zonas de água estagnada ou o armazenamento prolongado nos diferentes sistemas e a existência de mecanismos contra a incrustação e corrosão.

Na licença encontra-se estabelecido um caudal máximo instantâneo de 650 L /s, e um caudal máximo anual de 20.4 milhões m<sup>3</sup> passível de ser extraído do rio Tejo.

O caudal máximo de água das três purgas das duas torres de refrigeração a descarregar é de 720 000 m<sup>3</sup>/mês, onde o pH tem que estar compreendido entre 6 e 9 na escala de *Sörensen*; o cloro residual livre toma um valor máximo de 1 ppm e o cloro residual total um valor de 2 ppm. Estes parâmetros e a temperatura têm que ser controlados diariamente.

Encontra-se previsto um controlo e monitorização da água utilizada, quanto ao biocida residual utilizado, ao pH, à dureza, à alcalinidade, ao número de colónias a 22 e 37°C e à *Legionella*. E uma limpeza e desinfeção do sistema deve realizar-se duas vezes por ano mantendo um residual de cloro livre de 5 ppm durante 4 horas.

De forma a certificar a empresa, esta apresenta anualmente um relatório à APA, reunindo todos os elementos incluídos na licença, averiguando assim o seu cumprimento.

No Decreto-Lei **DC n°52/2018**, de 20 de agosto, é estabelecido um regime de prevenção e controlo da doença dos legionários, causada pela *Legionella pneumophila* [41]. Neste Decreto-Lei é estabelecido a obrigatoriedade de auditorias a ocorrer de três em três ano, a descrição detalhada do processo e identificação de pontos críticos de proliferação e disseminação de *Legionella*. Caso se detete a presença desta bactéria com um valor superior a 1000 ufc/L, está previsto ocorrer a suspensão da atividade por um prazo de seis meses, até que ocorra a eliminação da situação de perigo. O limite de deteção das análises mensais realizadas à *Legionella* é de 50 ufc/L.

A central também se rege pelas normas espanholas, complementando assim as implementadas em Portugal. Para além do que foi referido, na Norma espanhola **UNE 100030:2017**, encontra-se estabelecido um limite máximo de deteção de bactérias aeróbias totais de 10<sup>4</sup> UFC/mL e uma turbidez inferior a 15 NTU, prevendo análises à *Legionella* mensalmente. Consoante esta norma, na Central Termoelétrica do Ribatejo são estipulados vários níveis de contaminação (Tabela 2.6) [42].

Tabela 2.6 - Níveis de Contaminação Consoante o Número de Bactérias Aeróbias Totais

Nível de Contaminação	BAT, ufc/mL	Ação
0	≤ 1 000	Sistema controlado
1	> 1 000 e ≤ 10 000	Ajustar dose de biocida
2	> 10 000	Rever o programa de operação Averiguar a presença de <i>Legionella</i>

Para além da legislação, inúmeras empresas são certificadas por normas ambientais, de forma a assegurar o desenvolvimento sustentável e a melhorar as condições ambientais do meio onde vivemos. A Central Termoelétrica do Ribatejo é certificada pela ISO 14001:2018 e pela EMAS.

Na **ISO 14001** o foco principal está direcionado para a melhoria do desempenho ambiental, analisando de forma minuciosa as emissões, efluentes e resíduos que a empresa produza. Esta norma certifica o cumprimento das normas ambientais implementadas pela APA [43].

O **EMAS**, Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria, é um mecanismo que visa promover a melhoria contínua do desempenho ambiental das organizações mediante a implementação de sistemas de gestão ambiental e a obrigatoriedade de um diálogo público e a outras partes interessadas dos resultados obtidos [44].

### 2.10. Análise de Risco

Uma análise de risco é um processo pormenorizado e estruturado que identifica sequencialmente, os perigos e riscos associados a um dado produto ou sistema, sendo um instrumento essencial para a política de segurança de uma empresa [45].

Existem diversos métodos de análise de risco, passando pelos seguintes passos:

#### 1) Identificação dos Riscos

Neste passo ocorre um reconhecimento e registo dos riscos. Estes riscos podem ser situações ou acontecimentos que possam afetar o bom funcionamento do sistema em questão.

#### 2) Análise do Risco

A análise é realizada a cada risco de forma extensiva, compreendendo as causas, as fontes de risco e respetivas consequências e a probabilidade de ocorrência.

#### 3) Avaliação do Risco

Com base os resultados obtidos na análise de risco, são tomadas decisões de forma a eliminar, diminuir ou mitigar os efeitos por eles causados.

Quanto às metodologias de análise de risco, estas podem ser quantitativas, qualitativas ou híbridas (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Classificação das Técnicas de Análise de Risco

Técnicas Qualitativas	Técnicas Quantitativas	Técnicas Híbridas
AMFE	Bow-tie	FTA
HAZOP	RBD	ETA
JSA		

Fonte: [46]

Para análises de risco relacionadas com desinfeção química é essencial realizar-se uma análise de risco ao aparecimento de organismos patogénicos no sistema e à corrosão causada pelo biocida utilizado. Para tal, as metodologias mais adequadas são as qualitativas, devido à impossibilidade de quantificar o problema.

*Hazard and Operability Analysis*, **HAZOP**, foi desenvolvida especialmente para a indústria química. Consiste numa busca sistemática através do uso de palavras guia, identificando desvios que possam ter consequências indesejáveis ao sistema em causa. Sendo esta realizada por uma equipa de *brainstorming*. Este método, apesar de poder ser aplicado a qualquer sistema ou processo, é difícil de ser feito e acarreta custos elevados, não sendo assim aplicável ao problema em questão [47].

*Job Safety Analysis*, **JSA**, foca-se nas tarefas de trabalho realizadas por uma pessoa ou um grupo de pessoas, discriminando as tarefas de trabalho por fases, identificando os respetivos perigos. A vantagem principal é ser um método de fácil aplicabilidade, no entanto está mais direcionado para eventuais erros humanos que possam acontecer no processo. O sistema em questão é mecanizado tendo pouca intervenção humana [48].

Sendo assim, a Análise Modal de Falhas e Efeitos, **AMFE**, é a metodologia mais adequada para a análise da desinfeção de circuitos. Visto que esta permite definir, identificar e prevenir modos de falha, antes que estes surjam e que tenham potenciais consequências nefastas para a empresa. Permite a análise exhaustiva de todo o sistema e subsistema, possibilitando a deteção da raiz dos problemas em questão de forma a assegurar o seu perfeito funcionamento [49]. Sendo aplicável em várias áreas, como:

- Produtos e processos e meios de produção atuando no ambiente diferente;
- Produtos e processos modificados;
- Produtos e processos novos;
- Meios de produção;
- Serviços.

É necessário considerar que é um método simplificado de falha/efeito/causa, não tendo em conta falhas dependentes de outras ou sucessão de acontecimentos.



# 3

## Materiais e Métodos

---

### 3.1. Análise Modal de Falha e Efeito

Por forma a averiguar as potenciais falhas críticas para o bom funcionamento do processo, recorreu-se à análise modal de falha e efeito. Este método baseia-se na análise modal de falhas com base na probabilidade da sua ocorrência, facilidade de deteção e gravidade dos efeitos relacionados com a falha em causa. Esta metodologia divide-se em dois tipos de análises, onde a primeira é qualificativa e posteriormente é realizada uma análise quantitativa onde, os três fatores são analisados e, atribuídos um número numa escala de 1 a 10. É de notar que esta escala é subjetiva, podendo ser considerada outra amplitude. Os parâmetros de quantificação encontram-se no Apêndice C.

Tendo em conta a quantificação destes fatores, é calculado o número prioritário de risco, NPR, Equação 3.1.

$$NPR = G \times O \times D \quad (3.1)$$

G – Gravidade da Falha

O – Probabilidade da Ocorrência da Falha

D – facilidade de deteção da falha

Quanto mais elevado o seu valor, mais problemático é a falha em questão, tornando-se assim prioritária a sua resolução. Devendo ser implementadas medidas para mitigar, reduzir ou eliminar a falha.

### 3.2. Métodos Analíticos

Os métodos analíticos são comuns a todos os ensaios posteriormente realizados.

Nas titulações realizadas são feitas três amostragens de forma a diminuir o erro. Assim, o volume titulado utilizado é a média das três amostragens. Os resultados das titulações são calculados pela Equação 3.3.

$$mg/l = \frac{(V_{tita} - V_{titeb}) \times N_{tit}}{V_{am}} \times M \times 1000 \quad (3.2)$$

Onde,

M – Massa molar do Titulante (g/mol)

N<sub>tit</sub> – Concentração do Titulante (mol/L)

V<sub>am</sub> – Volume da Amostra Titulada, mL

V<sub>tita</sub> – Volume do Titulante Utilizado na Amostra, mL

V<sub>titeb</sub> – Volume do Titulante Utilizado no Ensaio em Branco, mL

#### Alcalinidade Total

É capacidade da água em neutralizar os ácidos. Quanto mais elevada maior a capacidade de neutralizar o ácido. As principais fontes de alcalinidade na água são os sais do ácido carbônico (bicarbonatos e carbonatos) e os hidróxidos [50]. A titulação é realizada com HCl 0.1M até à viragem da cor do indicador para uma coloração casca de cebola. O indicador utilizado é alaranjado de metilo. É expressa em concentração de carbonato de cálcio.

#### Cloretos

É utilizado como titulante o nitrato de prata 0.1M, ocorrendo a viragem quando a amostra apresenta coloração vermelho-tijolo. O indicador utilizado é o cromato de potássio. Sendo o valor expresso em concentração de iões cloreto.

#### Dureza

A dureza quantifica a concentração de cálcio e magnésio presente na amostra, sendo expressa em concentração de CaCO<sub>3</sub> (ppm). Para tal é utilizado o método de titulação com EDTA. A dureza é medida tendo como princípio base o de que uma solução composta por água e quelatos solúveis de cálcio e magnésio, quando em contacto com uma pequena quantidade de hidróxido de amónia 25% e uma pastilha de indicador IDRANAL muda a sua cor para grená. Esta solução ao ser titulada com EDTA 0.01M apresenta no final uma cor verde.

Pela Tabela 3.1 é possível concluir o grau de dureza da água tendo em conta a concentração de  $\text{CaCO}_3$ .

Tabela 3.1 - Classificação de dureza consoante a concentração de  $\text{CaCO}_3$ .

$\text{CaCO}_3$ , ppm	Grau de Dureza
0-75	Macia
75-150	Moderadamente Dura
150-300	Dura
>300	Muito Dura

Fonte:[51]

### pH

Mergulha-se na amostra um eletrodo de pH, previamente calibrado em dois pontos (solução tampão de pH igual a 7 e 10). O medidor de pH utilizado foi o inoLab.p1072, com um erro de  $\pm 0.1$ .

### Sólidos dissolvidos totais

Este valor é medido no aparelho inoLab p1072 com um erro de 0.5 % do valor medido. Sendo constituídos por partículas de pequenas dimensões dissolvidas na água.

### Índice de Ryznar

O índice de Ryznar dá uma indicação sobre o grau de corrosão ou incrustação da água. Este indicador tem como base o equilíbrio bicarbonato de cálcio em solução, tendo em conta a temperatura, dureza, alcalinidade e TDS [52]. Para o cálculo do índice recorre-se à Equação 3.3.

$$RSI = 2pH_s - pH \quad (3.3)$$

Onde,

pH – valor real medido

pH<sub>s</sub> – pH de saturação

Para o cálculo do pH de saturação é tido em conta as equações descritas abaixo:

$$pH_s = (9.3 + A + B) - (C + D) \quad (3.4)$$

Onde,

$$A = \frac{\log ([TDS] - 1)}{10} \quad (3.5)$$

$$B = -13.12 \times \log(T) + 34.55 \quad (3.6)$$

$$C = \log[Ca^{2+}] \quad (3.7)$$

$$D = \log[AT] \quad (3.8)$$

Onde,

SDT – Sólidos dissolvidos totais, ppm

T – Temperatura, K

[Ca<sup>2+</sup>] – Dureza cálcia, ppm de CaCO<sub>3</sub>

AT – Alcalinidade total, ppm de CaCO<sub>3</sub>

Consoante o valor de RSI calculado é possível verificar o nível de corrosão ou incrustação através da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Denominação em função do índice de Ryznar.

Índice de Ryznar	Denominação
$4 < RSI \leq 5$	Muito incrustante
$5 < RSI \leq 6$	Levemente incrustante
$6 < RSI \leq 7$	Em equilíbrio
$7 < RSI \leq 7.5$	Corrosivo
$7.5 < RSI \leq 9$	Fortemente corrosivo
$RSI > 9$	Extremamente corrosivo

Fonte: [53]

#### Condutividade

Condutividade é uma expressão numérica que traduz a capacidade da água de transportar corrente elétrica. Este valor é medido no aparelho inoLab p1072 com um erro de leitura de 0.5 % do valor medido.

#### Método DPD Colorimétrico

O composto DPD é usado como indicador, desenvolvendo uma cor rosada indicando a presença de cloro livre. É usado um colorímetro digital da HACH Pocket Colorimeter™ II, utilizando um comprimento de onda de 530 nm.

Quando se pretende determinar o dióxido de cloro presente na amostra adiciona-se glicina. A glicina converte o cloro livre em ácido cloroaminiacético não tendo efeito no dióxido de cloro. É

utilizado um colorímetro com o mesmo comprimento de onda do anterior da HACH DR300 Pocket Colorimeter.

Ambos os colorímetros têm um erro leitura de  $\pm 0.09$  ppm para as baixas concentrações, ( $< 2.20$  ppm) e de  $\pm 0.2$  ppm para as altas concentrações ( $\geq 2.20$  ppm)

#### **Potencial oxidação-redução**

É utilizado o medidor de campo WTW pH/ion 340i. É mergulhado o eletrodo de vidro na amostra a analisar e o valor de potencial redox determinado é a diferença de potencial elétrico entre a amostra e o eletrodo de referência de uma solução concentrada em sais onde se encontra o eletrodo. Com um erro de leitura de 2%.

#### **Ferro total**

A concentração do ferro total é determinada utilizando um fotômetro com um comprimento de onda de 510 nm. O limite de detecção do aparelho é de 0 a 3 ppm com um fotômetro da HACH DR3900, com um erro relativo de  $\pm 0.01$  ppm.

Para a determinação, é realizado um ensaio em branco com a amostra sem reagente sendo esse valor deduzido no resultado final. Como reagente é utilizado é saquetas de Permachem® Reagents da HACH para Ferro Ver® Iron Reagent para amostras de 10 ml.

#### **Turbidez**

Definida como uma medida do grau de interferência à passagem da luz através do líquido. A água foi analisada no WTW Turb 550 IR O instrumento incide uma luz na amostra de 650 nm, medindo a intensidade da luz incidente num ângulo de 90°. Este procedimento foi realizado em três amostras de forma a diminuir o erro, sendo o valor obtido a média destas leituras. Cada leitura tem um erro associado de 2% do valor medido.

### **3.3. Microbiologia**

Os resultados apresentados de microbiologia podem ser provenientes de análises realizadas nos laboratórios EDP Labelec, laboratórios da Nalco, e os valores de unidades formadoras de colônias de bactérias aeróbias e de fungos determinados no laboratório da central. Na Figura 3.1, encontra-se o *dip slide* usado da HARTMANN, e são incubados numa estufa a 28°C durante 2-3 dias para bactérias e 3 para fungos e leveduras.

Depois do período de incubação os *dip slides* são comparados com o referencial em Apêndice C.

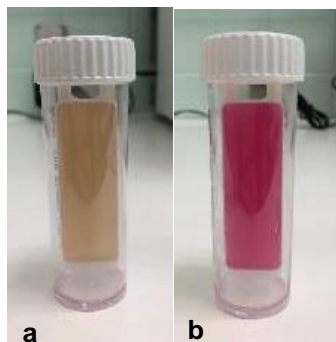


Figura 3.1 - Kit Dip Slide a) meio de cultura para bactérias aeróbias; b) meio de cultura para leveduras e fungos.

É de notar que os resultados da EDP Labelec e Ecolab são obtidos com métodos mais precisos de contagens de bactérias e de fitoplâncton, recorrendo à inoculação de meios de cultura diferenciados para as diferentes determinações.

#### 3.4. Consumo de Biocida

São recolhidas amostras do rio Tejo de forma periódica posteriormente divididas em subamostras de 250 ml, e a cada uma destas adiciona-se quantidades crescentes de biocida. Após um tempo de contacto 30 min, mede-se a concentração de residual de biocida utilizado. O consumo de biocida é indicado pelo 1º frasco a partir do qual pode ser detetada a presença de 0.1 ppm de cloro livre, após o tempo determinado. A presença de residual é detetada usando o método DPD. É estabelecido os 0.1 ppm por ser o limite inferior de quantificação do método utilizado.

As condições simuladas em laboratório não são as de operação, pelo que, de forma a ter uma perceção sobre o que é o consumo de desinfetante e o que são perdas inerentes ao seu manuseamento foram replicados os ensaios com água desionizada. Tendo em conta que, a água desionizada não consome o biocida, permite perceber as perdas de concentração de residual que possam ocorrer com o manuseamento do biocida.

No caso do hipoclorito de sódio, utilizou-se uma solução padrão de 13% (w/w) em cloro ativo. Relativamente ao dióxido de cloro, visto que a solução foi retirada diretamente do gerador implementado na central e usada no dia de recolha, a concentração é averiguada consoante o caudal de água de arraste e o caudal produzido de  $\text{ClO}_2$ .

### 3.5. Ensaio de *Stripping*

Este ensaio foi realizado com uma bomba de ar Marina 50 e com um dispensador de sílica, de forma a simular a passagem de ar que ocorre na torre de arrefecimento. Este procedimento foi realizado com dois caudais distintos de ar, 150 e 300 l/h, e, duas concentrações diferentes, 1.5 e 3 ppm de biocida ativo. Foram recolhidos valores ao longo do tempo durante 30 min.

Foi realizado com água desmineralizada para evitar perdas por consumo de biocida, em tomas de 1 l, como esquematizado na Figura 3.2.

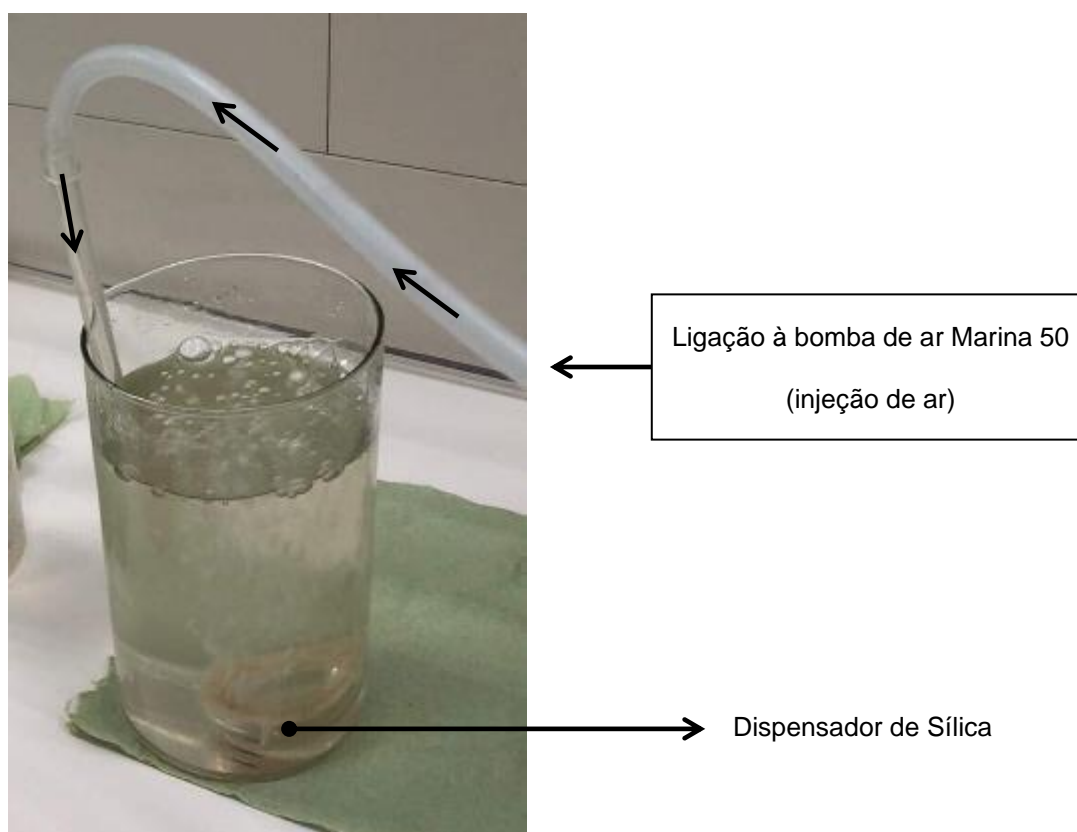


Figura 3.2 – Esquema do ensaio de *stripping*.

### 3.6. Ensaio de Corrosão de Superfícies Metálicas

A determinação do ritmo de corrosão é realizada através de diferença de massas [54]. São analisados 3 provetes de metais diferentes para comparação de diferentes ritmos de corrosão.

- Aço Carbono pré-tratado
- Aço Carbono
- Aço Inoxidável 304
- Aço Inoxidável 316
- Aço Galvanizado

- 70/30 Cu/Ni

São utilizados 3 provetes de cada metal onde, uma delas é o ensaio em branco que é tratado de igual forma, mas sem o meio corrosivo. Nos restantes é colocado hipoclorito de sódio e dióxido de cloro como meio corrosivo. Os provetes são colocados em frascos selados e dispostos numa estufa a 49°C durante 90 dias. Após este período, os provetes são limpos com ácido clorídrico a 33% (w/w) de forma a retirar toda a corrosão e determinada a sua massa, sendo o ritmo de corrosão, CR calculado através da Equação 3.9, em mm/ano.

$$CR = \frac{534[(Wt_i - Wt_f) - (Wt_{ci} - Wt_{cf})]}{A \times t \times d} \quad (3.9)$$

Onde,

A – Área Superficial do provete, in<sup>2</sup>

d – Densidade do metal, g/cm<sup>3</sup>

t – Tempo de exposição, h

Wt<sub>i</sub> – Peso inicial do provete, mg

Wt<sub>f</sub> – Peso final do provete, mg

Wt<sub>ci</sub> – Peso inicial do provete de controlo, mg

Wt<sub>cf</sub> – Peso final do provete de controlo, mg

Os provetes utilizados são retangulares de 1.25 cm por 7.6 cm, com uma espessura de 0.15 cm. Os resultados obtidos são comparados com Tabela 3.3 para determinar o grau de corrosão.

Tabela 3.3 - Classificação da corrosividade calculada

<b>Uniform Corrosion Rate (mm/ano)</b>	<b>Corrosividade</b>
< 0.025	Baixa
0.025 a 0.12	Moderada
0.13 a 0.25	Alta
> 0.25	Severa

Fonte:[55]

### 3.7. Comparação do Desempenho do NaOCl e ClO<sub>2</sub> na desinfeção do Circuito de Refrigeração Principal

De forma a analisar as características da água do rio Tejo e a as características da água de recirculação e purgas das torres de arrefecimento, recorre-se a um sistema de recolha de dados em contínuo. Neste sistema são recolhidos dados listados na Tabela 3.4, onde se encontra o

tipo de analisador, localização do analisador, marca, modelo e erro. O visionamento dos dados recolhidos é realizado pelo *software* PI Processbook 2014 e a sua análise foi realizada com auxílio ao *software* Microsoft Office Excel.

Tabela 3.4 - Recolha de dados do circuito de refrigeração principal

	<b>Localização</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Erro</b>
pH	PAB; TA;	Endress+Hauser	Lquisys M	± 0.1
Temperatura	PAB; TA; PSB	Endress+Hauser	Lquisys M	± 0.1
rH	PAB; TA; PSB	Endress+Hauser	Lquisys M	5%
Condutividade Direta	PAB; TA	Monec D 9100	Polymetron	7%
Turvação	TA	Endress+Hauser	Lquisys S	5%

Acrescentando ao *software* PI Processbook 2014, são analisados os dados calculados pelo *software* enVision disponibilizado pela Nalco. Os dados recolhidos estão associados aos medidores já instalados na central.

Na PAB estão instalados dois pontos de análise:

- Saída do condensador;
- Saída da bacia da torre de arrefecimento.

Os valores da PAB analisados são relativos ao segundo ponto de análise, com exceção do potencial oxidação-redução que é no condensador.

A recolha dos dados em contínuo está dependente do funcionamento dos grupos, e o tratamento da água utilizada, dependente do uso e disponibilidade de desinfetante químico.

Foi possível a análise de diversos cenários na instalação durante o período de fevereiro a agosto de 2019. No entanto, no cenário onde existe apenas a utilização de hipoclorito de sódio foi analisado recorrendo a dados de anos anteriores, 2018 e 2015. No ano de 2018 a desinfecção química era realizada apenas no ponto de injeção das torres de arrefecimento por indisponibilidade dos equipamentos, tendo-se correlacionado estes dados com os gastos na tomada de água relativos a 2015.

O parâmetro crítico que assegura o sucesso de um cenário é as contagens de bactérias aeróbias totais <math>10^4</math> ufc/ml. Porém, foram adicionalmente analisados os resultados em contínuo e os valores de residual de biocida.

É de notar que os gastos de químicos para fins de desinfecção da água podem ser relacionados com a quantidade de água tratada. Tendo em conta que, a água só é tratada caso haja funcionamento de algum dos grupos, o consumo de químicos também está relacionado com a produção energética, sendo que o caudal de água de reposição nas torres de arrefecimento está

correlacionado com a maior ou menor produção e, com a quantidade de horas de produção. No entanto, as relações estabelecidas têm erros associados por estarem dependentes de fatores como:

- Flutuação inconstante das características da água;
- Temperatura e humidade do meio envolvente;
- Relação não estritamente proporcional da água captada com a produção energética.

Por forma a mitigar estes erros, os dados serão extrapolados para uma base, podendo assim serem comparados os diferentes cenários em termos de consumo de produtos químicos.

Os cenários a ser estudados vão cair essencialmente nas seguintes categorias:

- a) Injeção em contínuo com controlo por *set point* de rH;
- b) Doseamento por choques.

Estes vão ser comparados utilizando consumos específicos, quer com base na produção energética, quer com base no consumo de água de compensação, quer com base no número de horas de produção. Os consumos específicos podem ser calculados pela Equação 3.10.

$$\text{Consumo Específico} = \frac{\text{Produto químico utilizado, ton}}{\text{Indicador}} \quad (3.10)$$

Onde,

Indicador – Produção energética, MW ou Água de compensação, ton Horas de produção, h

A base consiste na média dos últimos três anos de produção: 2016, 2017 e 2018. Sendo assim comparável monetariamente os diferentes cenários em estudo.

Em termos de comparação de biocidas, foi ainda realizado o decaimento do residual na bacia da torre de arrefecimento com recolhas periódicas de amostras analisadas posteriormente em laboratório. As análises incidiam no controlo microbiológico com *dip slides*, leituras de rH, pH, temperatura, biocida residual e turbidez.

Posteriormente realizou-se uma tentativa de substituição do NaOCl por ClO<sub>2</sub> nas desinfecções bianuais, com análise do rH e biocida residual durante o procedimento.

# 4

## Resultados e Discussão

---

### 4.1. Análise Modal de Efeito e Falhas

O principal objetivo da análise de risco reside sob a identificação dos potenciais riscos para que possam ser mitigados ou eliminados no processo. Esta análise foi realizada com base no uso de hipoclorito de sódio como biocida unitário para o tratamento da água do circuito de refrigeração principal e as ocorrências de avarias registadas até à data. Foram detetados os principais modos de falha relativos ao crescimento microbiano e à corrosão e erosão passíveis de serem sentidos no sistema e, calculados os respetivos NPR. Tem que ser tido em consideração que foram omitidas possíveis falhas no circuito de refrigeração principal que levassem a outro tipo de riscos.

A análise foi subdividida por zona de falha de forma a facilitar a sua análise (Tabela 4.1 à 4.4). Contudo, as semelhanças das medidas corretivas e das falhas enunciadas são notórias.

Como critério de prioridade é utilizado o NPR, sendo que quanto maior o valor que este detém, maior a urgência da causa. Assim sendo, foi possível averiguar as causas prioritárias e as respetivas medidas corretivas, ressaltando:

- Mudança de biocida para um menos corrosivo;
- Diminuição da granulometria dos filtros gravimétricos e/ou adição de coagulante;
- Desinfecções adicionais com biocida quando há paragem dos grupos (quer nas torres de arrefecimento, quer nos filtros gravimétricos).

Em termos de NPR salienta-se a problemática da corrosão, a formação de biofilme e a falha na dosagem de biocida. A possibilidade de mitigação destes problemas vai ser analisada ao longo do decorrer da dissertação, determinando a sua viabilidade tanto a nível económico como a nível logístico.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Tabela 4.1 - Análise modal de Falha e Efeito: Dosagem de Biocida

Zona de Falha:		Dosagem de Biocida			
Modo Potencial de Falha:		Aumento Excessivo da Dosagem			
Efeito Potencial de Falha:		Concentração Elevada de Desinfetante		<b>G</b>	6
Causa Potencial da Falha	O	Controlos Atuais	D	NPR	Medidas Corretivas
Aumento da Corrosão e Erosão da Torre de Arrefecimento	7	Cálculo do índice de Ryznar	9	378	Substituição por um biocida menos corrosivo; Adição de um anticorrosivo
Impossibilidade retorno da água proveniente da contralavagem dos filtros gravimétricos	6	Leitor de potencial redox na tomada de água; Analisador de cloro livre e total na bacia de retenção	1	36	Analisador de cloro livre à entrada dos filtros gravimétricos
Modo Potencial de Falha:		Diminuição ou Falha Total na Dosagem			
Efeito Potencial de Falha:		Falta de Desinfetante no Sistema		<b>G</b>	10
Crescimento Exponencial Microbiano	7	Controlo diário com <i>dip-slides</i>	3	210	Aquisição de um aparelho de medição instantânea da contaminação bacteriológica
Aumento do Biofilme à volta do Condensador	2	Análises com <i>dip slides</i> ; Análises Mensais realizadas pela EDP Labelec	7	140	Adição de um biodispersante; Alteração para um biocida mais eficaz contra o biofilme

Tabela 4.2 - Análise modal de Falha e Efeito: Filtros Gravimétricos

Zona de Falha:		Filtros Gravimétricos			
Modo Potencial de Falha:		Filtragem Insuficiente			
Efeito Potencial de Falha:		Aumento da Turbidez da PAB		<b>G</b>	3
Causa Potencial da Falha	O	Controlos Atuais	D	NPR	Medidas Corretivas
Deposição de uma maior quantidade de lamas no fundo da bacia da torre	2	Análises de turbidez diárias à PAB;	7	42	Diminuir a granulometria dos filtros gravimétricos; adição de coagulante na tomada de água
Melhoria das Condições de Crescimento Microbiano	5	Análises com <i>dip-slides</i> ; Análises Mensais realizadas pela EDP Labelec	3	45	Adição de choques suplementares com turvações elevadas
Maior Consumo de Biocida	6	Leitor de nível dos tanques de armazenamento de NaOCl e HCl	1	18	Diminuir a granulometria dos filtros gravimétricos; adição de coagulante na tomada de água
Melhoria das condições de Crescimento da <i>Legionella</i>	6	Análises Mensais realizadas pela EDP Labelec	4	72	Utilização de um biocida mais eficaz contra a <i>Legionella</i> ; Diminuir a granulometria dos filtros gravimétricos;

Tabela 4.3 - Análise modal de Falha e Efeito: Inatividade dos Grupos

<b>Zona de Falha:</b>	-				
<b>Modo Potencial de Falha:</b>	Grupos em Paragem				
<b>Efeito Potencial de Falha:</b>	Aumento do Tempo de Estagnação			<b>G</b>	5
<b>Causa Potencial da Falha</b>	<b>O</b>	<b>Controlos Atuais</b>	<b>D</b>	<b>NPR</b>	<b>Medidas Corretivas</b>
Desenvolvimento microbiológico nos filtros gravimétricos	4	Análises com <i>dip-slides</i> ;	3	60	Desinfecção dos FG com NaOCl em paragem prolongada;
Desenvolvimento microbiológico nas torres de arrefecimento	5	Análises com <i>dip-slides</i> ;	3	75	Choques adicionais de biocida durante a paragem

Tabela 4.4 - Análise modal de Falha e Efeito: Qualidade da Água do Rio

<b>Zona de Falha:</b>	-				
<b>Modo Potencial de Falha:</b>	Qualidade da água				
<b>Efeito Potencial de Falha:</b>	Elevada concentração de sais, metais e matéria orgânica			<b>G</b>	3
<b>Causa Potencial da Falha</b>	<b>O</b>	<b>Controlos Atuais</b>	<b>D</b>	<b>NPR</b>	<b>Medidas Corretivas</b>
Aumento da corrosão e erosão dos equipamentos e estruturas	7	Cálculo do índice de Ryznar	9	189	Adição de um anticorrosivo; Diminuir a granulometria dos filtros gravimétricos;
Aumento do Biofilme	4	Análises com <i>dip-slides</i> ; Análises Mensais realizadas pela EDP Labelec	8	96	Adição de um antidispersante
Maior consumo de biocida	6	Leitor de nível dos tanques de armazenamento de NaOCl e HCl	1	18	Diminuir a granulometria dos filtros gravimétricos; adição de coagulante na tomada de água
Possível entupimento dos filtros gravimétricos	9	Análises laboratoriais à turbidez nas câmaras de entrada e saída dos FG	2	54	Contra-lavagem forçada às câmaras dos FG
Melhoria das condições de crescimento microbiano	5	Análises com <i>dip-slides</i> ; Análises Mensais realizadas pela EDP Labelec	3	45	Implementação de choques adicionais de biocida

## 4.2. Consumo de Biocida

Numa fase inicial de um processo de desinfecção química é essencial determinar o consumo de biocida e as características da água em estudo, de forma a que não ocorram sobredosagens que encareçam o processo. Os resultados obtidos e respetivas características da água encontram-se na Tabela 4.5. Os valores para o hipoclorito serão apresentados em valores de cloro ativo, considerando que NaOCl utilizado tem 13% (w/w) de cloro ativo, ou seja, detém uma concentração de cloro ativo de 169 g/l, sabendo que o NaOCl tem uma densidade de 1300 kg/m<sup>3</sup>:

$$\frac{13 \text{ g de cloro ativo}}{0,1 \text{ kg NaOCl}} \times 1300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 169 \text{ g de cloro ativo / l de solução}$$

Tabela 4.5 - Valores de Consumo de Cloro e Dióxido de Cloro

Data, dia/mês		01/abr	29/abr	15/mai	29/mai	17/jun	01/jul	16/jul	30/jul
<b>[ClO<sub>2</sub>] consumido, ppm</b>	-	0.86	0.85	1.25	1.20	1.50	1.21	0.88	0.72
<b>[Cl<sub>2</sub>] consumido, ppm</b>	-	1.70	1.65	2.42	2.33	2.76	2.20	1.76	1.40
<b>pH</b>	± 0.1	8.38	8.74	8.42	8.20	8.14	7.95	7.92	7.77
<b>T, °C</b>	± 0.05	20.5	21.5	21.5	21.8	21.7	21.5	22.1	22.0
<b>rH, mV</b>	± 2%	131.4	141.5	163.3	124.3	171.6	112.0	151.0	218.7
<b>Dureza, mg CaCO<sub>3</sub></b>	-	14.2	13.8	29.4	51.4	14.7	43.7	17.7	10.3
<b>Alcalinidade Total</b>	-	0.02	0.02	0.05	0.04	0.04	0.06	0.05	0.03
<b>Turbidez, NTU</b>	± 2%	16	7	44	40	101	40	42	27
<b>BAT, ufc/mL</b>	-	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
<b>σ, μs/cm</b>	± 0.5%	432	515	947	223	835	643	620	605

Em termos de consumo de biocida, o ClO<sub>2</sub> tem vantagem em relação ao NaOCl, necessitando-se de uma quantidade menor, em cerca de 50%, nas condições consideradas. Tendo sido registado um consumo de dióxido de cloro de 0.72-1.50 ppm e de hipoclorito de sódio de 1.40-2.76 ppm.

A temperatura, apesar de ser um fator crucial numa desinfecção, é considerada como um dado constante devido à baixa variabilidade neste ensaio. É de referir que estes ensaios foram realizados à temperatura do laboratório e que esta não reflete a temperatura do rio.

São observáveis quatro picos de consumo de biocida de 15 de maio a 17 de junho. Estes picos são acompanhados de valores maiores de dureza e turbidez da água. Neste período os restantes

parâmetros mantiveram-se relativamente estáveis. O aumento de turbidez traduz-se numa maior concentração de matéria orgânica presente na água, o que implica um maior consumo de biocida. A dureza, de uma forma simplificada, é a maior ou menor concentração de iões de magnésio e cálcio, sendo que o seu aumento dificulta a desinfeção por reagir com os biocidas utilizados.

A caracterização química da água do rio nestas recolhas permite suportar a premissa da variabilidade da sua qualidade, não sendo possível estabelecer um valor fixo de consumo de biocida. De forma a evidenciar esta variabilidade foram analisados os dados de turvação, temperatura e condutividade recolhidos em contínuo na tomada de água. A recolha destes valores é realizada após a injeção de produtos químicos, pelo que, para este ensaio não é relevante analisar os dados de pH e potencial redox.

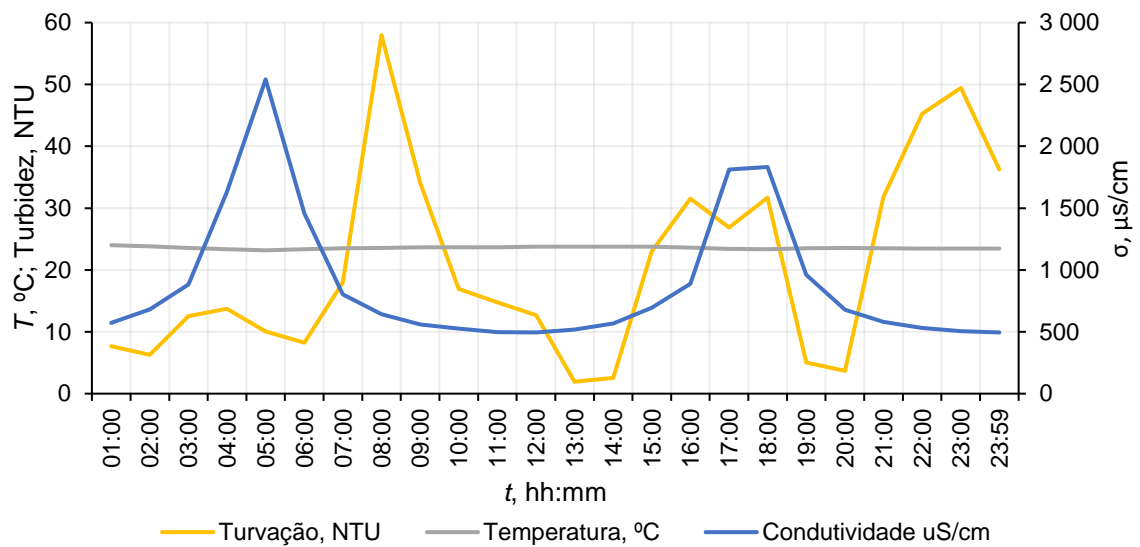


Figura 4.1 - Condutividade, Turbidez e Temperatura Registados no dia 16 de Maio no Rio Tejo

As variações diárias observadas advêm do ciclo das marés, mantendo-se a temperatura diária aproximadamente constante. O gráfico da Figura 4.1 é complementado pelos horários das preia-mares e baixa-mares (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Horário das preia-mar e baixa-mar no dia 16 de maio de 2019.

	Preia-mar	Baixa-mar
<b>Horário,</b>	2:43	9:10
<b>hh:mm</b>	15:13	21:29

Fonte:[56]

Desta forma, é verificável picos de condutividade após a preia-mar e picos de turbidez elevada aquando da baixa-mar. No entanto, a turbidez da água do rio Tejo apresenta uma variabilidade inconstante ao longo do dia, que não advém apenas do ciclo das marés. Visto que, o rio Tejo sofre descargas diárias quer provenientes de efluentes domésticos, quer industriais. A condutividade não é uma variável tão manipulável como a turbidez, visto que depende dos sais

presentes na água do rio e, os efluentes descarregados não podem possuir uma quantidade significativa desses sais de forma a não perturbar o ecossistema do rio, como se encontra previsto no DL nº77/2006 de 30 de março [57].

Em termos mensais, tomou-se como exemplo o mês de maio de 2019. Os valores em falta no gráfico da Figura 4.2 não foram registados por motivos de paragem dos grupos ou por falhas nos aparelhos de leitura.

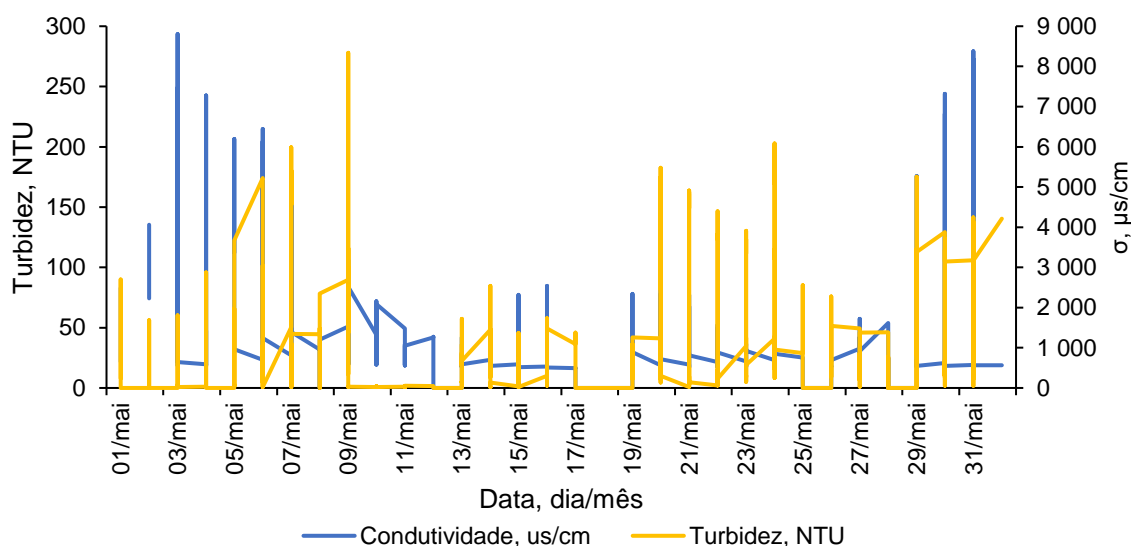


Figura 4.2 - Condutividade e turbidez em maio de 2019 no rio Tejo.

O ciclo das marés é largamente influenciado pelo ciclo lunar. No período considerado, ocorrem dois picos de condutividade aquando a lua nova e, decréscimo na lua cheia, Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Fases da lua no mês de maio.

Lua Nova	Lua Cheia
4 de maio	18 de maio
3 de junho	

Fonte:[56]

Relativamente à turbidez, os picos registados não se devem à ocorrência de precipitação, visto que não choveu em maio de 2019. No entanto, outros fatores podem influenciar a turbidez da água nomeadamente as barragens e represas construídas ao longo do rio. A água ao sair da barragem é devolvida ao rio com uma maior velocidade, podendo causar erosão e aumentar as partículas sólidas em suspensão [58].

As descargas de efluentes em vista mensal não são significativas visto que, as entidades ambientais definem um máximo diário que não pode ser excedido.

Relativamente à variação da turbidez associada aos ciclos lunares, é de considerar que os picos se apresentam após a lua cheia e a lua nova. Ou seja, após a maré atingir o seu pico máximo (lua nova), ocorre o aumento de sólidos em suspensão com a diminuição do caudal. No final da lua cheia, o aumento do caudal causa arrastamento de sedimentos aumentando a turbidez. De forma análoga à análise diária, a temperatura é um parâmetro constante ao longo do mês.

Anualmente, a variabilidade destes parâmetros está associada a outros fatores como a períodos de chuvas intensas ou secas e às estações do ano. Sendo que a periodicidade mensal registada se mantém ao longo do ano com pequenas variações registadas com o aumento ou diminuição da precipitação.

### 4.3. Desinfeção Bianual do Sistema

Como referido anteriormente, a realização de desinfeções periódicas ao circuito de refrigeração principal é fundamental para um bom e seguro funcionamento do mesmo.

Atualmente, está previsto o uso de hipoclorito de sódio neste procedimento, no entanto ocorreu uma tentativa de a realizar com dióxido de cloro. No dia 2 de abril, foi realizada uma desinfeção, com dióxido de cloro, contudo, não foi bem sucedida. O gráfico da Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos de potencial redox com o caudal de ClO<sub>2</sub> injetado na torre de arrefecimento.

Tem que ser tido em consideração que o grupo onde foi realizada a desinfeção se encontrava em funcionamento, contudo, não é um impedimento para a realização de uma desinfeção. Este estava a funcionar com injeção de biocida em continuo com um caudal de 2.5 kg/h.

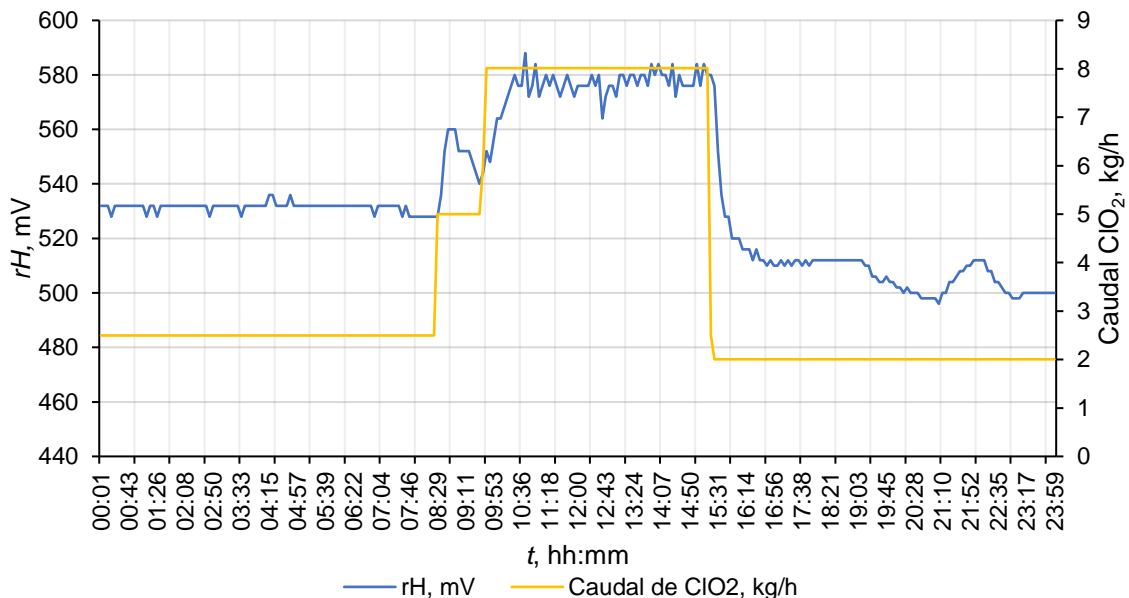


Figura 4.3 - Resultados de Potencial Redox obtidos com a Tentativa de Desinfeção com ClO<sub>2</sub>.

Não foi encontrado na literatura nenhum protocolo ou ensaio de desinfeção a torres de arrefecimento com a utilização de dióxido de cloro. Às 8h30, como se pode observar no gráfico,

aumentou-se o caudal de  $\text{ClO}_2$  para 5 kg/h, atingindo o rH valores de 560 mV. No entanto, o dióxido de cloro residual não ultrapassou valores de 0.25 ppm ao fim de 1h30, tendo-se aumentado o caudal para a capacidade máxima do gerador (8 kg/h). Este caudal de injeção foi mantido durante cerca de 5 horas, mostrando-se incapaz de atingir valores residual que assegurassem uma desinfecção eficaz. Com o uso de  $\text{ClO}_2$  o valor deveria estar próximo de 2.5 ppm, chegando apenas aos 0.68 ppm no final do ensaio. O valor de 2.5 ppm foi estabelecido com base no consumo de biocida ser cerca de 50% para o  $\text{ClO}_2$  quando comparado com o NaOCl.

Nesta desinfecção foi gasto um total de 49 kg de  $\text{ClO}_2$ , o que em termos de reagentes se traduz em 201.9 kg de solução Purate e 243.3 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Este insucesso pode dever-se a vários fatores, sendo o efeito de *stripping* o mais relevante, no entanto, a capacidade máxima do gerador é um fator limitante. Devido à dificuldade em se realizar a desinfecção com o  $\text{ClO}_2$ , esta foi realizada posteriormente ao mesmo grupo com NaOCl.

Nestas desinfecções são injetados 213.92l/h de NaOCl, o que corresponde a 36 kg/h de cloro ativo, como se pode verificar nos cálculos realizados.

Considerando que o caudal da bomba de injeção de hipoclorito de sódio está definido para 213.92 l/h:

$$169 \text{ g de cloro ativo} \times 213.92 \text{ l/h} = 36152.48 \text{ g de cloro ativo/lh} = 36 \text{ kg/h}$$

A desinfecção começou às 12h00, no entanto, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.4, apesar de não se encontrar em funcionamento, por volta das 4h30 as bombas PAC foram ligadas fazendo iniciar a injeção de NaOCl na água da torre de arrefecimento. No início da desinfecção estabeleceu-se como *set-point* de pH 7.3 e 850 mV de potencial redox.

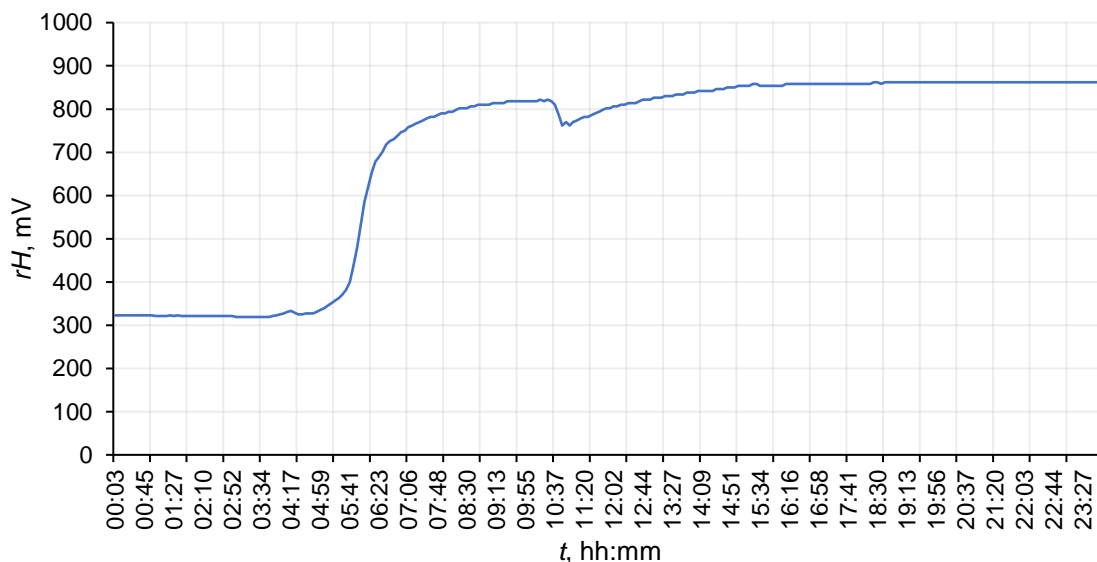


Figura 4.4 - Resultados de rH obtidos na desinfecção com NaOCl.

Como enunciado anteriormente, para que uma desinfecção possa ser considerada como eficaz com o uso de NaOCl, tem que ser mantido um residual mínimo de 5 ppm durante um período de 4 horas. Os valores obtidos durante o período de desinfecção encontram-se na Tabela 4.8, onde é observável valores de residual de cloro livre que sustentam uma desinfecção eficaz.

Em comparação com a desinfecção com ClO<sub>2</sub>, é verificado que mesmo depois do período de desinfecção, o rH mantém-se contaste com valores próximos dos 850 mV. Devendo-se maioritariamente ao grupo não se encontrar em funcionamento.

Tabela 4.8 - Resultados da desinfecção com o NaOCl.

<b>t, hh:mm</b>		<b>12:00</b>	<b>13:00</b>	<b>14:00</b>	<b>15:00</b>	<b>16:00</b>
<b>rH</b>	± 5%	810	833	845	850	858
<b>pH</b>	± 0.1	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
<b>[Cl<sub>2</sub>]<sub>r</sub>, ppm</b>	± 0.2ppm	6.0	6.9	8.4	8.0	7.8
<b>T, °C</b>	± 0.1 °C	18.6	18.6	18.7	18.6	18.6

Se se contabilizar apenas o consumo no período de desinfecção das 12h00 às 16h00 o consumo de NaOCl é de 642 l e de HCl de 565 l. Contudo, estes valores são apenas realistas para uma situação onde a desinfecção regular da água das torres de arrefecimento é realizada com hipoclorito de sódio. Estes valores foram calculados pela redução do nível dos tanques de armazenamento de ambos os produtos.

Caso se queira tratar de um cenário onde a desinfecção regular é realizada com dióxido de cloro, os cálculos dos gastos de produtos químicos durante a desinfecção são realizados tendo como base um rH de 530 mV, para que estes possam ser comparados com os obtidos na desinfecção com ClO<sub>2</sub>. Analisando os valores de rH antes da desinfecção, em Apêndice D, observa-se que se demora cerca de 3 horas a atingir valores de 810 mV, partindo de 530 mV, e, que a este valor de rH o cloro residual livre é superior a 5 ppm, Tabela 4.8. Assim sendo, gastar-se-ia aproximadamente o mesmo que no cenário anterior. Não seria necessário atingir valores de potencial redox de 850 mV, visto que o protocolo nestas desinfecções da Central Termoelétrica do Ribatejo prevê valores de rH entre os 750 e 850 mV.

Todos os anos, desde de 2017, são realizadas duas desinfecções anuais a cada grupo gerador, sendo a média de horas de injeção de aproximadamente 3 horas, verificando-se um consumo semelhante ao registado na desinfecção estudada.

#### 4.4. Decaimento da Concentração do Residual do Biocida

Os grupos da central encontram-se em constante paragem, pelo que é essencial manter um nível de desinfecção que permita períodos prolongados sem injeção de biocida. Nestes períodos, a água é recirculada com bombas de caudal menor, aumentando o tempo de recirculação para 30 h, quando o grupo não se encontra em funcionamento.

Como enunciado anteriormente, são realizadas 3 desinfecções semanais aquando a paragem dos grupos. Estas desinfecções são realizadas às segundas, quartas e sextas com injeções de 1 hora de biocida. Foi estudado o decaimento do residual de ambos os biocidas na bacia das torres de arrefecimento, porém não se conseguiu realizar no mesmo dia ambos os decaimentos. Contudo, é tido em conta que a qualidade da água e as condições do ambiente envolvente podem alterar o resultado final do ensaio. Na Tabela 4.9 encontram-se as condições médias de ambos os ensaios. É de notar que as condições se mantiveram constantes, com exceção da temperatura para o ensaio com o  $\text{ClO}_2$ . Os resultados apresentados de forma detalhada encontram-se no Apêndice E.

Tabela 4.9 - Condições médias do ensaio de decaimento da concentração de biocida

	$\sigma$ , $\mu\text{S/cm}$ $\pm 7\%$	pH $\pm 0.1$	Turbidez, NTU $\pm 5\%$	T, °C $\pm 0.1$
<b><math>\text{ClO}_2</math></b>	1095	8.0	43	23.0
<b>NaOCl</b>	1972	7.2	58	24.6

O estudo do decaimento de residual na bacia da torre de arrefecimento não é concreto, por se tratar de uma bacia de 3000 m<sup>3</sup> com baixas concentrações de biocida. As amostras foram retiradas sempre do mesmo ponto da bacia, tomando como certa a homogeneidade das qualidades da água em questão, o que não pode ser comprovado.

Os ensaios com os dois biocidas foram realizados em grupos geradores diferentes o que pode influenciar ligeiramente os resultados. Tendo que ser tido em conta que o grupo onde se realizou o ensaio com o NaOCl encontrava-se a ser desinfetado em contínuo com doses de NaOCl elevadas. Nos ensaios com  $\text{ClO}_2$ , o grupo em questão não se encontrava controlado microbiologicamente, pelo que os resultados das contagens de unidades formadoras de bactérias aeróbias a 28°C podem estar inflacionados.

##### 4.4.1. Dióxido de Cloro

A injeção realizada com dióxido de cloro mostrou-se ineficiente, tendo as unidades formadoras de bactérias sofrido pouca alteração. Apesar de se atingir valores de potencial redox elevados, não atinge valores de concentração de residual suficientes para que as contagens de bactérias aeróbias totais sejam inferiores a 10<sup>4</sup> ufc/mL, como se pode observar na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Resultados no decorrer da desinfecção com ClO<sub>2</sub>.

t, hh:mm	[ClO <sub>2</sub> ] <sub>r</sub> , ppm ± 0.09 ppm	σ, μS/cm ± 7%	pH ± 0.01	Turbidez, NTU ± 5%	T, °C ± 0.1 °C	rH, mV ± 5%	BAT, ufc/ml
Grupo parado							
13:22 Bombas PAC ligadas							
14:30	0.08	1078	8.1	41.1	21.4	277	10 <sup>4</sup>
14:41 Início do choque (1h)							
15:30	0.3	1080	8.0	40.1	21.2	639	10 <sup>3</sup>
15:41 Fim do choque							
15:45 Bombas PAC desligadas							

Relativamente ao decaimento do residual utilizando dióxido de cloro, Figura 4.5, é possível verificar a existência de algumas dificuldades em este valor se manter na bacia da torre de arrefecimento. Imediatamente após a injeção, o residual estabelecido ao fim de 1 hora de 4 kg de ClO<sub>2</sub> é de 0.3 ppm. Teoricamente este valor deveria ser suficiente para não ocorrer crescimento bacteriano, no entanto, este é consumido ao fim da primeira hora de paragem pela desinfecção, obtendo-se um valor de unidades formadoras de colónias de bactérias aeróbias totais a 28°C de 10<sup>2</sup> ufc/ml. Este resultado sugere a necessidade de alargar o período de injeção ou o caudal de biocida.

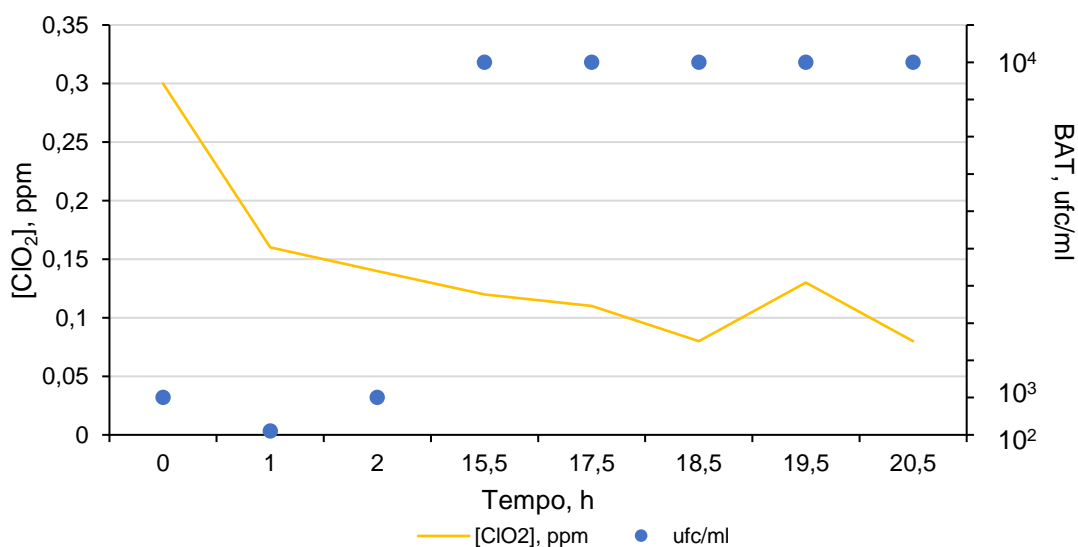


Figura 4.5 - Valores de decaimento do residual de ClO<sub>2</sub> com os valores de ufc/ml de bactérias aeróbias totais.

Sabendo que se obteve valores de desinfecção de 10<sup>2</sup> ufc/ml com residual de dióxido de cloro ainda presente na bacia, seria de esperar que o crescimento bacteriano fosse mitigado. Tal não se verificou, tendo-se atingindo valores de 10<sup>4</sup> ufc/ml com menos de 24 horas da realização da injeção. O ligeiro pico que se observa às 19,5 horas pode dever-se a erros na leitura realizada pelo colorímetro e, pela incerteza associada a este método.

É de referir que no segundo dia do ensaio o residual sofreu um decréscimo muito reduzido, tendo-se mantido praticamente constante. Mesmo com o aumento de unidades formadoras de colónias, este não foi consumido, o que pode dever-se a interferências existentes nas leituras realizadas com o colorímetro ou, à presença de bactérias resistentes ao dióxido de cloro. Esta última premissa foi testada após uma injeção de dióxido de cloro.

### 4.4.2. Hipoclorito de Sódio

O decaimento do residual utilizando o hipoclorito de sódio foi realizado em intervalos de tempo por não se conseguir passar um período superior a dois dias sem desinfeção

Como o NaOCl se hidrolisa na água, este não se mostra tão volátil como o ClO<sub>2</sub> pelo que, torna-se fácil atingir concentrações muito acima do estabelecido (entre 1 a 2 ppm).

No intervalo de 28 a 30 de agosto, o residual de cloro livre encontrava-se muito superior ao estipulado no protocolo. O grupo sofreu uma desinfeção de apenas 2 h com 36 kg/h de cloro ativo. Os resultados da desinfeção encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Resultados de 28 de agosto no decorrer da desinfeção com NaOCl

t, hh:mm	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>r</sub> , ppm ± 0.09 ppm	σ, μS/cm ± 7%	pH ± 0.01	Turbidez, NTU ± 5%	T, °C ± 0.1 °C	rH, mV ± 5%	BAT, ufc/ml
Grupo parado							
09:30	Bombas PAC ligadas						
09:55	4.0	1938	7.20	81.9	23.2		10 <sup>4</sup>
10:00	Início do choque						
11:00	5.3	1940	7.15	82.7	23.1	638	0
12:00	7.0	1966	7.28	78.4	23.4	651	0
12:15	Fim do choque						
12:15	Bombas PAC desligadas						

Os resultados obtidos com a desinfeção de NaOCl não são facilmente comparáveis com os resultados da desinfeção com ClO<sub>2</sub>. Ambas as desinfeções foram realizadas com duração, concentração de biocida residual e qualidade da água diferentes. Contudo, a qualidade da água é visivelmente melhor no ensaio realizado com NaOCl e, a duração no ensaio realizado com ClO<sub>2</sub> não iria afetar significativamente o residual obtido no final do choque. Não afetando assim o decaimento do residual.

Relativamente à injeção realizada com hipoclorito de sódio, esta demonstrou a sua eficiência ao apresentar uma contagem nula de unidades formadoras de bactérias aeróbias viáveis a 28°C após a primeira hora de desinfeção. Tendo ao fim das duas horas de choque atingido um residual de cloro livre de 7.0 ppm.

No intervalo periódico considerado, o decaimento do residual encontra-se no gráfico da Figura 4.6.

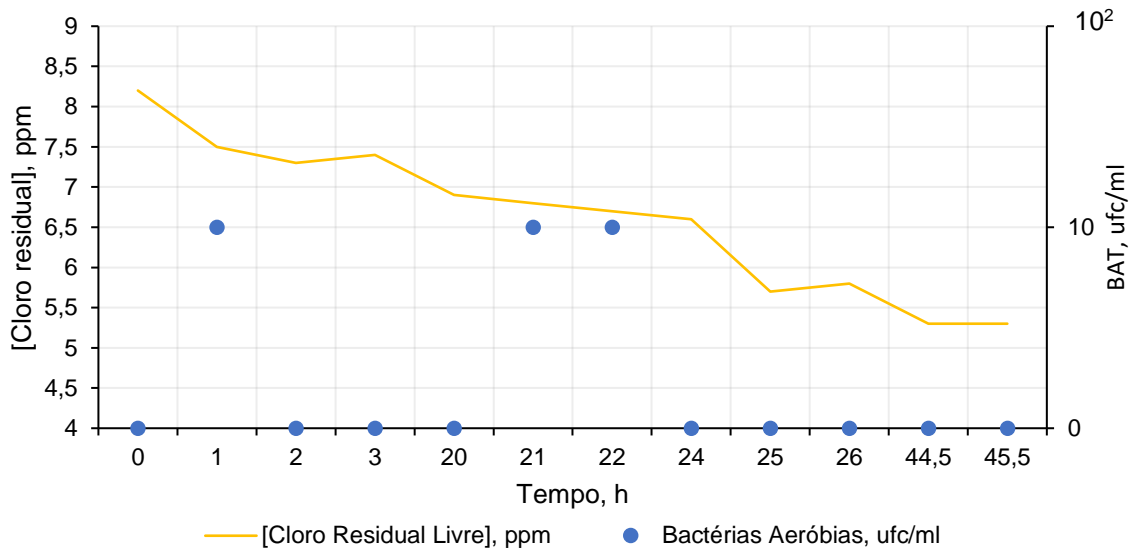


Figura 4.6 - Valores de decaimento do residual de NaOCl com os valores de ufc/ml de bactérias aeróbias totais.

O residual de cloro livre registado aquando do final do choque foi de 7 ppm, o que não corresponde ao residual lido 1 hora após o final da injeção. O método colorimétrico tem um erro associado relativamente elevado e, a dificuldade em atingir a homogeneidade da água da bacia, são fatores a considerar para os erros apresentados.

As contagens positivas de unidades formadoras de bactérias aeróbias podem dever-se a contaminação do *dip-slide*. Visto que, muito dificilmente, com concentrações de residual de cloro livre superiores a 5 ppm, bactérias aeróbias conseguem sobreviver no meio.

O decaimento do residual de NaOCl foi estudado durante um período mais prolongado quando comparado com o ensaio do  $\text{ClO}_2$ , visto que as concentrações iniciais registadas são bastante superiores. Tendo o decaimento registado até aos 5.3 ppm sido aproximadamente linear.

Por forma a perceber como é que o hipoclorito de sódio se comportava com concentrações mais baixas na bacia da torre de arrefecimento, realizou-se outro ensaio quando o residual se encontrava com valores mais reduzidos. Para este ensaio não foi realizada injeção de biocida, começando a bacia da torre com valores de 0.50 ppm e com o grupo em paragem.

Tabela 4.12 - Resultados do decaimento do NaOCl partindo de 0.5 ppm de residual

t, hh:mm	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>r</sub> , ppm ± 0.09 ppm	σ, μS/cm ± 7%	pH ± 0.01	Turbidez, NTU ± 5%	T, °C ± 0.1 °C	rH, mV ± 5%	BAT, ufc/ml
Grupo parado							
09:00	0.42	1521	7.36	82.2	23.8	435	10 <sup>2</sup>
10:00	0.30	1518	7.26	78.7	24.3	456	10 <sup>2</sup>
11:00	0.21	1508	7.09	84.1	23.9	393	10 <sup>2</sup>

Ao comparar este ensaio com o realizado com ClO<sub>2</sub> tem que se ignorar a contagem de unidades formadoras de bactérias aeróbias. Visto que o sistema partia de uma dosagem de biocida muito elevada durante o seu funcionamento e, quando entrou em paragem o sistema encontrava-se desinfetado. O que não se verifica no ensaio com ClO<sub>2</sub>, onde o sistema não se encontrava controlado microbiologicamente antes do ensaio.

Partindo de 0.42 ppm de cloro livre, atinge-se metade do valor de residual ao fim de 2 horas. Este período é menor para o decaimento do ClO<sub>2</sub>, onde demora apenas 1 hora a atingir metade do seu residual inicial.

#### 4.5. Ensaio de *Stripping*

Em laboratório, este efeito foi simulado com água destilada e com o auxílio de uma fonte de injeção de ar regulável. É de notar que o uso de água destilada permite a comparação do efeito de *stripping* ignorando o consumo de biocida pela amostra. Os valores médios de três ensaios encontram-se representados na Figura 4.7 e Figura 4.8 e detalhados no Apêndice F.

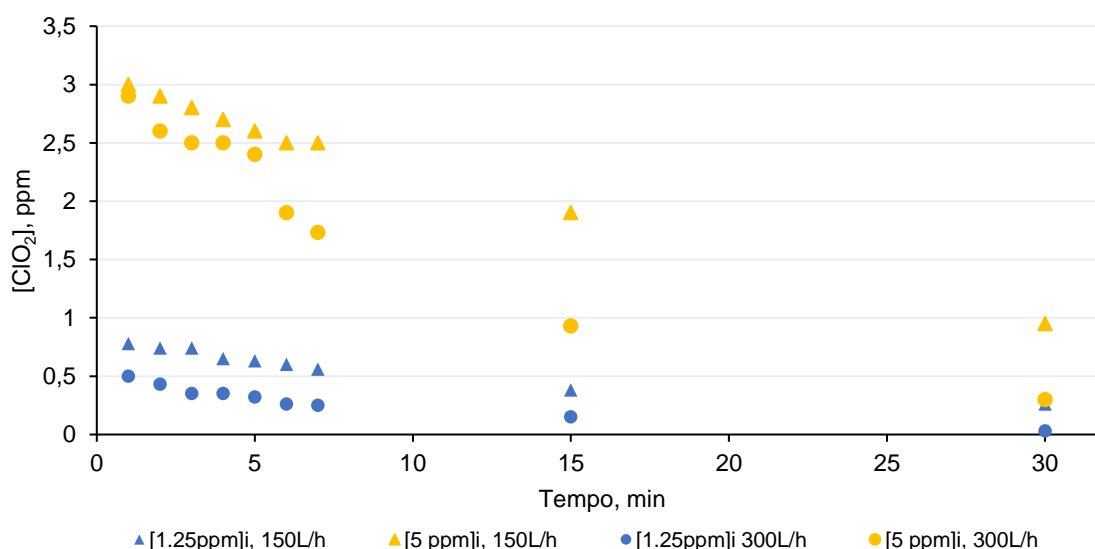


Figura 4.7 - Resultados do ensaio de *stripping* com o ClO<sub>2</sub> e caudal de recirculação em função do tempo.

Nos ensaios com hipoclorito de sódio, a variação do caudal da bomba não deteve um impacto significativo nos resultados. Comparando em termos de concentração inicial de cloro ativo, é

verificável a existência de uma perda maior durante o primeiro minuto de ensaio para concentrações mais elevadas. É de notar que ocorrem percas de cerca de 50% nos ensaios realizados.

Relativamente ao dióxido de cloro, o caudal da bomba é um fator determinante. Com o caudal mais baixo, as percas apresentadas são de cerca 80%. Com o caudal de 300l/h, as percas por *stripping* atingem entre 94 a 98%.

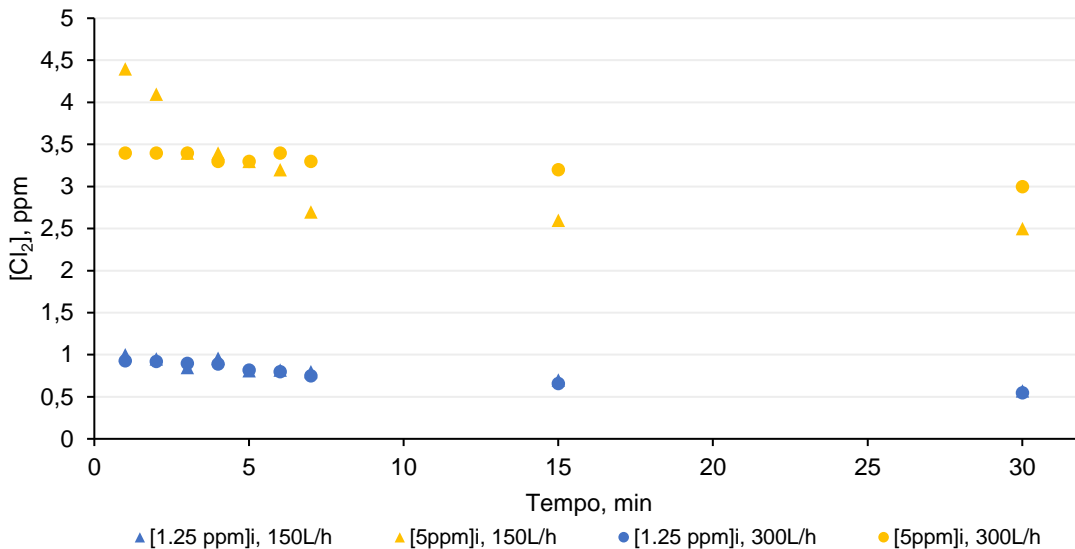


Figura 4.8 - Resultados do ensaio de *stripping* com o NaOCl e caudal de recirculação em função do tempo.

#### 4.6. Ensaio de Corrosão em Superfícies Metálicas

Os ensaios foram realizados de forma acelerada, com o aumento de temperatura e concentração de reagentes elevada. Em termos práticos, os ensaios acelerados de corrosão não conseguem prever ao pormenor o que pode ocorrer na instalação. Porém, o objetivo deste ensaio passa pela comparação da corrosão causada pelo dióxido de cloro e pelo hipoclorito de sódio.

Tem que ser considerado que o ácido clorídrico utilizado como regulador de pH aquando do uso de hipoclorito de sódio, também é uma substância extremamente corrosiva, pelo que o uso de NaOCl possui a agravante da corrosão causada pelo regulador de pH.

Os resultados obtidos no ensaio encontram-se na Tabela 4.13. Os valores das massas foram arredondados, no entanto para efeitos de cálculos utilizou-se 4 casas decimais. Estes permitem perceber que, para os provetes testados, o hipoclorito de sódio é mais corrosivo quando comparado com o dióxido de cloro. Contudo, os valores podem não corresponder ao valor real caso o ensaio fosse realizado na instalação, visto que, para além do uso de condições que permitissem acelerar o processo, os provetes foram colocados em frascos com a solução que não foi renovada em nenhum ponto do ensaio. Ou seja, pode ter perdido a capacidade de oxidação-redução

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

inicial e não ter corroído mais o metal. Em situações reais, o fluxo de biocida seria contínuo, aumentando o nível de corrosão.

Tabela 4.13 - Resultados do ensaio de corrosão em mm/ano

Metal	Proвете		Massa Inicial, g $\pm$ 0.0001g	Massa Final, g $\pm$ 0.0001g	Massa Perdida, mg	mm/ano
Mildsteel, pre-treated	(branco)	1	10.46	10.45	-	-
	ClO <sub>2</sub>	2	10.75	10.07	657.8	0.157
	NaOCl	3	10.39	9.32	1061.8	0.253
70/30 Cu/Ni	(branco)	4	12.78	12.78	-	-
	ClO <sub>2</sub>	5	12.76	12.63	132.5	0.028
		6	12.70	12.54	161.9	0.034
Galvanizado	(branco)	7	12.27	11.91	-	-
	ClO <sub>2</sub>	8	12.12	11.73	33.4	0.008
	NaOCl	9	11.20	9.91	931.9	0.222
316 SS	(branco)	10	10.37	10.37	-	-
	ClO <sub>2</sub>	11	10.13	10.09	35.8	0.009
	NaOCl	12	10.39	10.33	53.4	0.013
Mildsteel	(branco)	13	10.49	10.49	-	-
	ClO <sub>2</sub>	14	10.61	9.84	766.9	0.183
	NaOCl	15	10.24	9.61	631.7	0.151
304 SS	(branco)	16	10.72	10.72	-	-
	ClO <sub>2</sub>	17	10.52	10.50	23.1	0.005
	NaOCl	18	10.59	10.55	46.7	0.011

Comparando os provetes utilizados, o 304 SS e o 316 SS foram os que sofreram uma menor corrosão, quer pelo ClO<sub>2</sub>, quer pelo NaOCl. Sendo o 316 SS utilizado na instalação na constituição das bombas PAC. Não houve possibilidade de estudo dos restantes metais utilizados na instalação, no entanto, o NaOCl mostrou-se mais corrosivo relativamente ao ClO<sub>2</sub>. Porém, a central encontra-se equipada com constituintes preparados para albergar estes biocidas

Uma análise visual aos provetes (Figura 4.9 a 4.14) após o ensaio de corrosão e após a primeira lavagem com ácido clorídrico permite suportar as conclusões retiradas. Sendo visível *pitting* em provetes onde foi utilizado hipoclorito de sódio, sendo o caso mais acentuado o da Figura 4.9.



Figura 4.9 - Ensaio de corrosão 1,2 e 3



Figura 4.10 - Ensaio de Corrosão 4,5e6



Figura 4.11 - Ensaio de Corrosão 7, 8 e 9



Figura 4.12 - Ensaio de Corrosão 10, 11 e 12



Figura 4.13 - Ensaio 13, 14 e 15



Figura 4.14 - Ensaio 16, 17 e 18

## 4.7. Desinfecção na Tomada de Água

A injeção de biocida na tomada de água é realizada em contínuo em função do rH, caso se esteja a utilizar o hipoclorito de sódio, ou em função do caudal de água na PAR, caso se utilize o dióxido de cloro.

O tempo de contacto da tomada de água até aos filtros gravimétricos é crucial para garantir uma boa desinfecção. Sendo que, tanto o NaOCl como o ClO<sub>2</sub> deveriam assegurar a desinfecção com o tempo de contacto considerado em Apêndice A.

Relativamente ao uso de **hipoclorito de sódio**, como biocida, acoplado ao uso de ácido clorídrico, como regulador de pH, existem dificuldades em manter um residual estável à entrada dos filtros gravimétricos. Parte do problema reside nas oscilações do rH da água do rio e, outra parte no facto de a água que está a passar na PAR não conseguir ter tempo suficiente de atuação do biocida desde o ponto de injeção até à leitura do rH de controlo, aproximadamente 40 m. Deste modo, ocorrem regularmente sob e sobredosagens de produtos. O uso de hipoclorito de sódio foi estudado durante um curto período de tempo, em agosto de 2019, onde, se verificou essas discrepâncias nas dosagens (Figura 4.15). Os valores entre a C1 e C2 não variam significativamente, a menos que haja entupimentos numa das câmaras.

Analisando a figura é possível concluir que o carvão ativado disponível nos filtros permite retirar uma quantidade significativa de cloro livre residual, o que torna a sobredosagem dispendiosa e desnecessária. A sobredosagem detém a agravante de os efluentes da contra-lavagem dos filtros possuírem valores de residual livre e total superiores aos estabelecidos por lei que permitam a descarga desses efluentes no rio.

É importante referir que foram realizados ajustes entre os dias considerados, esses ajustes estão dispostos na Tabela 4.14. O objetivo principal era obter um residual de 0.20 ppm à saída do filtro gravimétrico de modo a se assegurar a desinfecção, o que não se conseguiu atingir. O valor de 0.20 ppm foi estabelecido devido à incerteza associada ao método colorimétrico de  $\pm 0.09$  ppm e ao limite inferior de quantificação ser 0.10 ppm. Assim, era assegurado o consumo de biocida no filtro gravimétrico.

Tabela 4.14 – *Set point* de potencial oxidação-redução

Data	rH, mV
14/09/19	500
16/09/19	850
19/09/19	650

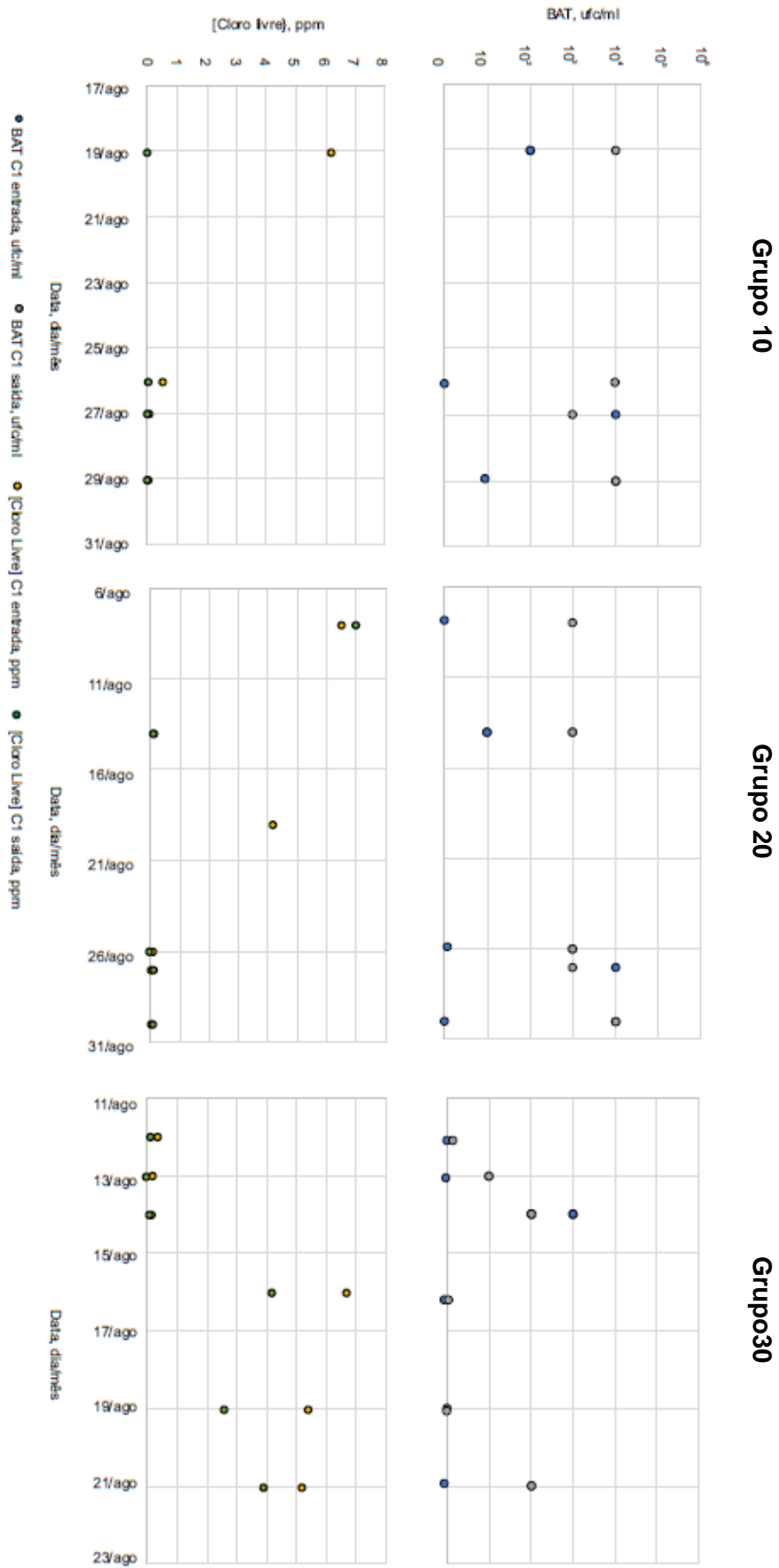


Figura 4.15 - Valores de cloro residual livre e BAT para os filtros gravimétricos do grupo 10, 20 e 30.

Contudo, é essencial garantir uma boa desinfecção da água até ao filtro gravimétrico, para que as possíveis inoculações da água da torre de arrefecimento sejam reduzidas.

Consoante o valor determinado, poderia ser realizada uma melhoria no controlo de injeção de hipoclorito de sódio. Neste caso, a desinfecção na tomada de água deixaria de ser realizada com base no potencial oxidação-redução, mas sim com base no caudal registado na PAR. Desta forma, conseguir-se-ia um melhor controlo da concentração de residual. Ou seja, a injeção de hipoclorito de sódio seria realizada com base numa concentração pré-determinada, ocorrendo a diminuição de sub e sobredosagens de biocida. A injeção do regulador de pH conseguiu ser ajustada com base num set point definido próximo de 7.4. No gráfico da Figura 4.16, a vermelho encontra-se o pH de 7.4.

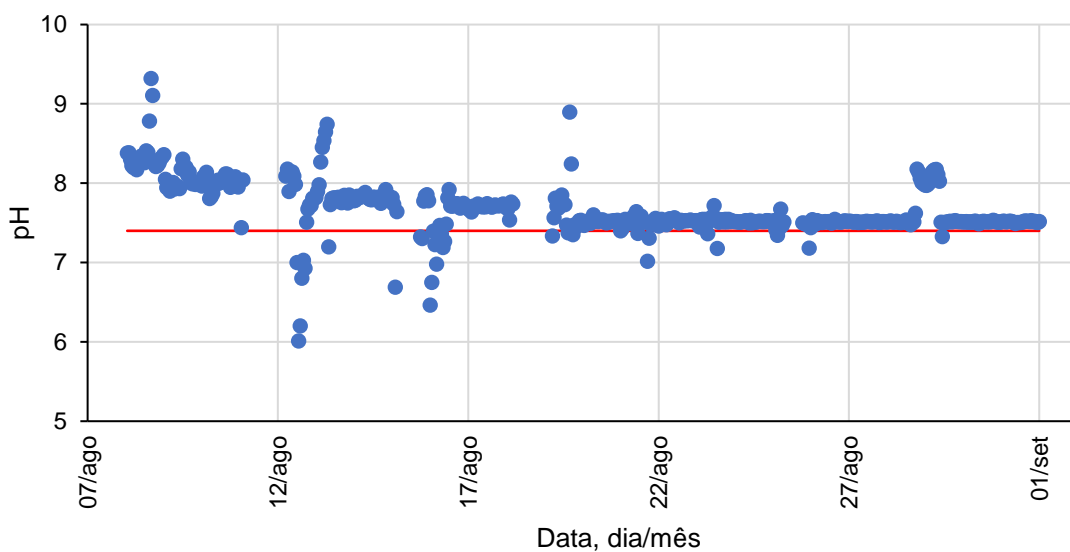


Figura 4.16 - Dados de pH na tomada de água em agosto de 2019.

Relativamente ao tratamento recorrendo-se ao uso de **dióxido de cloro** em contínuo, foram testadas injeções de forma a perfazer 1, 1.5 e 2 ppm. No entanto, foi recorrente o aparecimento de contagens de unidades formadoras de bactérias aeróbias com valor igual ou superior a  $10^3$  ufc/ml, não se conseguindo retirar elações sobre qual a melhor dosagem (Figura 4.17). Pelo que seriam necessários mais testes, com dosagens superiores para se conseguir determinar um valor de concentração ideal. De forma análoga à desinfecção com o NaOCl, obtêm-se valores muito superior aos determinados em laboratório para consumo de biocida.

O *set-point* do gerador até dia 12 de julho encontrava-se nos 2 ppm, tendo sido diminuído para 1.5 ppm. Posteriormente em agosto foi alterado para 1 ppm de modo a ocorrer uma diminuição de custos associados até ser implementado novamente a desinfecção com o hipoclorito de sódio na tomada de água.

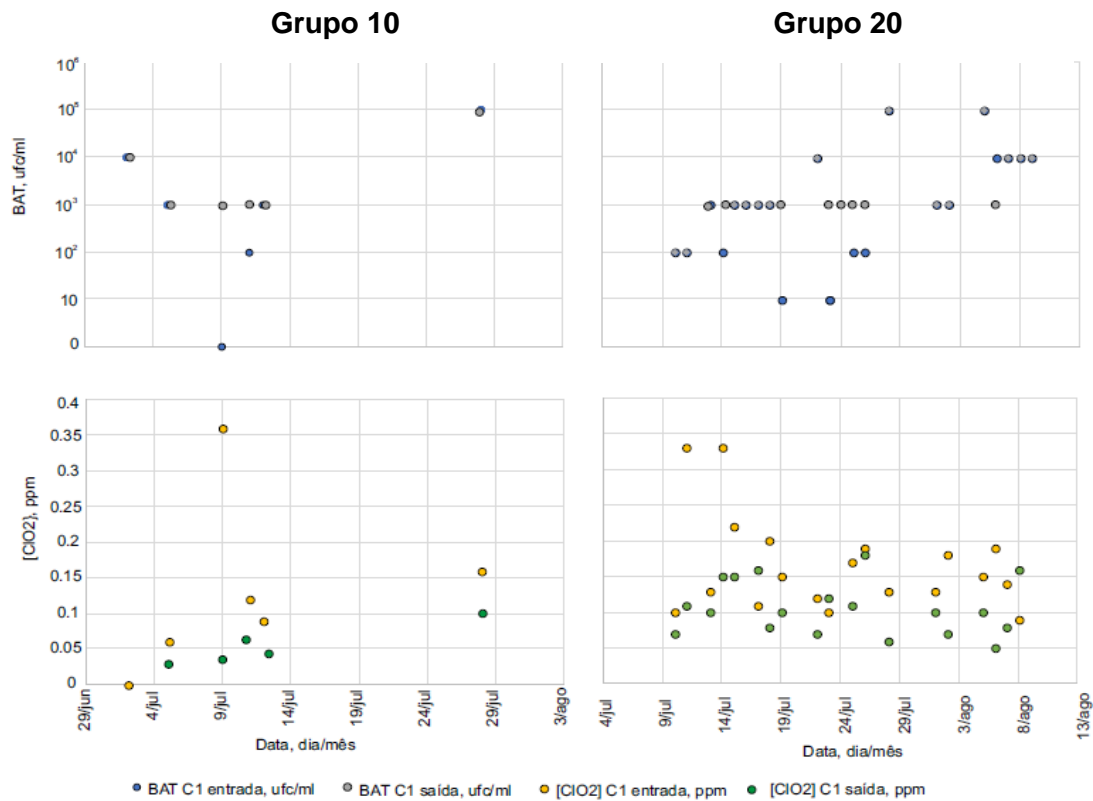


Figura 4.17 - Valores de dióxido de cloro residual e BAT para os filtros gravimétricos do grupo 10 e 20.

A água do rio Tejo detém características desfavoráveis para a aplicação do ClO<sub>2</sub> como desinfetante, nomeadamente a elevada turbidez. De forma a que esta possa ser mais facilmente desinfetada estudou-se a possibilidade de aplicação de um coagulante. Contudo, a alteração da granulometria do enchimento dos filtros gravimétricos também é uma possível solução.

É de referir que a diminuição da turbidez auxilia a desinfecção com ambos os biocidas estudados.

#### 4.7.1. Diminuição da Turbidez na PAB

De forma a atingir uma desinfecção eficiente na água das torres de arrefecimento, é essencial melhorar as características da água utilizada, sendo a turbidez um dos parâmetros passíveis de melhoria. Como enunciado na legislação espanhola, a turbidez deveria ser inferior a 15 NTU na torre de arrefecimento, sendo que quanto mais baixa, maior a ação do biocida, o que se traduz numa melhor desinfecção. No gráfico da Figura 4.18 encontra-se a turbidez registada na PAB dos três grupos geradores, quando estes se encontravam em funcionamento de junho a agosto de 2019.

No gráfico é verificável a ocorrência de registos de turbidez muito superiores a 15 NTU, com uma frequência muito elevada.

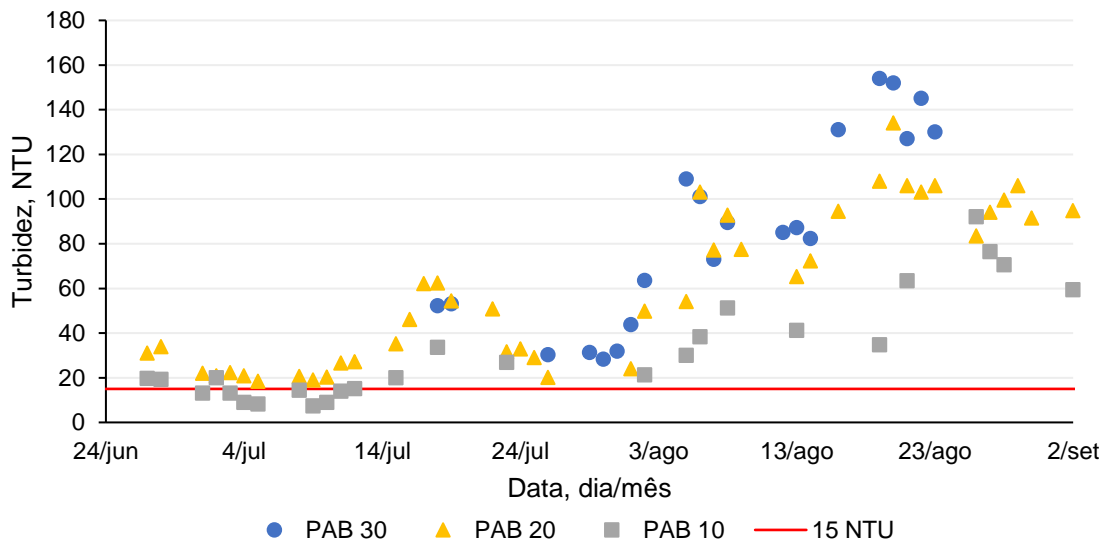


Figura 4.18 - Turbidez na PAB dos grupos geradores de junho a agosto de 2019.

A melhoria nos valores de turbidez pode passar pela adição de um coagulante ou a alteração da granulometria dos filtros gravimétricos. A primeira solução foi estudada pela Nalco.

Numa fase inicial do estudo de adição de um coagulante foram identificados dois pontos onde poderia ocorrer a injeção: logo antes do ponto de injeção do biocida na tomada de água (A); ou à chegada à central (B). Os tempos de contacto de ambos os pontos de injeção encontram-se na Tabela 4.15 e, os cálculos estão apresentados de forma detalhada no Apêndice A.

Tabela 4.15 - Tempo de contacto do coagulante

Local de Injeção	Tempo de Contacto do Coagulante
A	1h20
B	0h01

É tido em consideração que parte da água captada pode ser utilizada para a produção de água desmineralizada. Sendo a escolha do coagulante realizada com base na compatibilidade com o processo de desmineralização, caso a injeção seja realizada na tomada de água.

Nos ensaios de coagulação realizados pela Nalco foram testados dois coagulantes o N-8103Plus o N-8105Plus. Os resultados encontram-se na Tabela 4.16, onde é verificável uma diminuição significativa na turbidez da água.

Tabela 4.16 - Resultados do ensaio de adição de coagulante.

ID	Coagulante	[Coagulante], ppm	Tempo Contacto, min	Turbidez inicial, NTU	Turbidez Final, NTU	Tempo Filtração, s
1	Branco	-	-	67	8.31	117
3	8103Plus	2	1	-	1.00	69
4	8103Plus	2	30	-	0.95	35
5	8103Plus	4	30	-	0.44	20
6	8105Plus	2	1	-	3.20	66
8	8105Plus	2	30	-	1.80	30
9	8105Plus	4	30	-	0.90	33
10	8103Plus	1	1	-	2.40	58
11	8103Plus	1	30	-	0.80	21

Consoante os dados apresentados, é verificável o melhor desempenho do coagulante N-8103Plus e, o tempo de contacto como um fator determinante. Assim, o local de injeção estabelecido para a aplicação do coagulante seria o local A. Relativamente às concentrações de coagulante a aplicar, foi estabelecido 1 ppm, visto que o aumento da concentração não implicava uma melhoria significativa da turbidez.

O tempo de filtração melhora com a adição do coagulante, devido às partículas se agregarem, facilitando o processo de filtração. A análises das Figura 4.19 e Figura 4.20 suporta esta conclusão onde é observável a maior definição dos poros por onde ocorre a retirada da água. O aumento do tempo de contacto também auxilia na definição dos poros, ou seja, numa maior agregação das partículas.



Figura 4.19 - Resultado do ensaio sem a adição de coagulante.



Figura 4.20 -Resultado do ensaio com a adição de coagulante.

A matéria em suspensão, quer orgânica quer inorgânica, está diretamente relacionada com a turbidez. Com o auxílio do coagulante é possível um aumento da retenção destas matérias nos filtros gravimétricos, melhorando assim a turbidez na PAB. Não obstante, o aumento da retenção poderá influenciar o funcionamento dos filtros gravimétricos com o aumento do número de contralavagens e aumento da queda de pressão. Para que seja estudado o comportamento dos filtros gravimétricos com a adição de coagulante, está previsto um ensaio na instalação.

#### 4.8. Desinfecção nas Torres de Arrefecimento

A desinfecção das torres de arrefecimento foi testada com diferentes regimes:

- $\text{ClO}_2$  em contínuo;
- $\text{ClO}_2$  em regime de choques;
- $\text{NaOCl}$  em contínuo;
- $\text{NaOCl}$  em regime de choques.

Como determinação de sucesso ou insucesso dos cenários estudados foi utilizado as contagens de unidades formadoras de bactérias aeróbias totais a  $28^\circ\text{C}$ , recorrendo-se ao uso de *dip slides*.

A desinfecção na tomada de água influencia o consumo de biocida das torres de arrefecimento. No entanto, a relação entre ambas as desinfecções são estudadas à parte por não se ter conseguido as diferentes combinações de biocida na tomada de água e os regimes nas torres de arrefecimento.



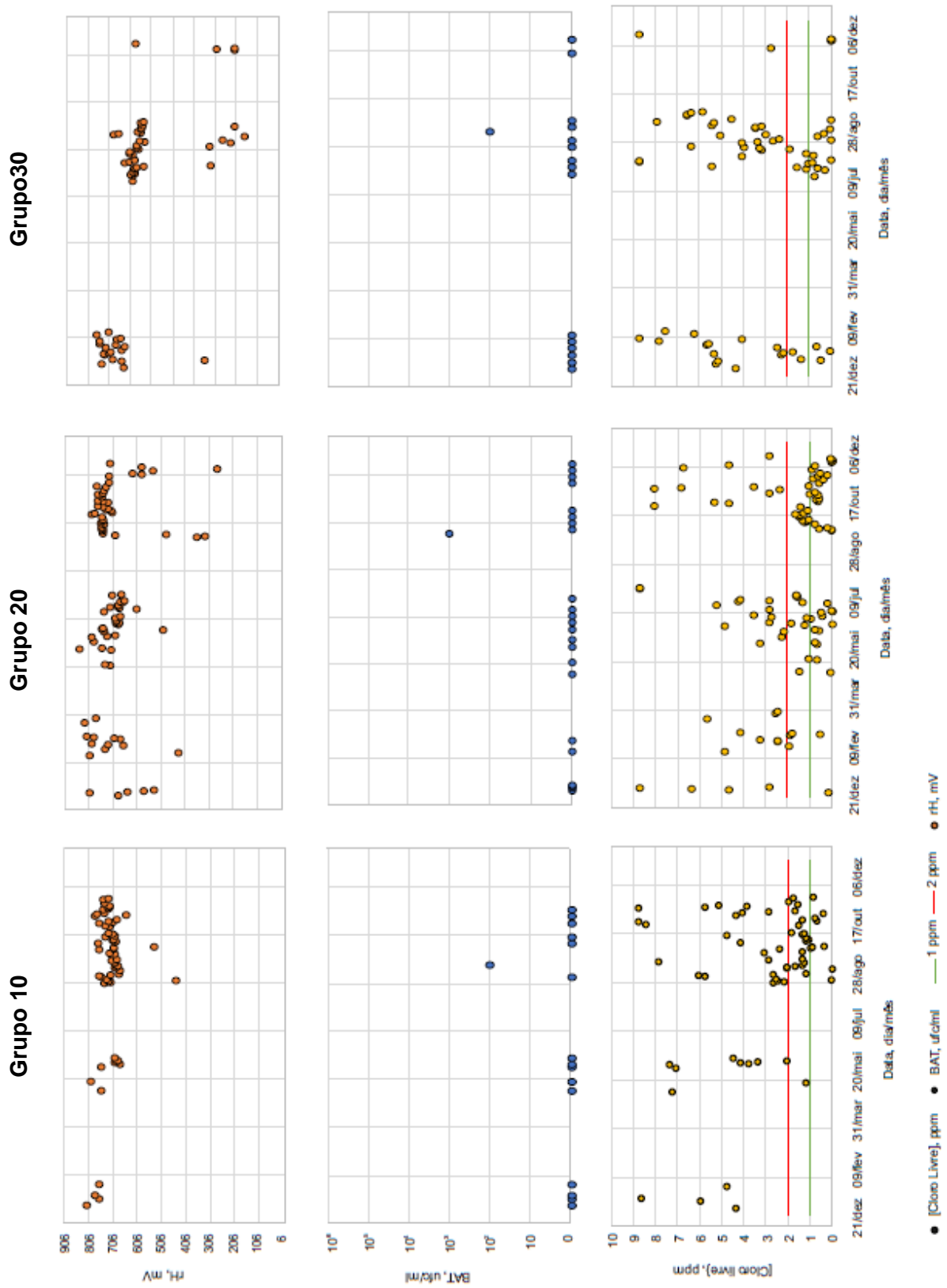


Figura 4.22 - Valores de cloro livre residual, BAT e rH para a água de recirculação dos grupos 10,20 e 30 em 2018.

O consumo registado nas torres de arrefecimento em 2018 encontra-se na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Consumo de HCl e NaOCl na desinfecção das torres em regime contínuo para 2018

Composto	Quantidade, t
Ácido Clorídrico	401.3
Hipoclorito de Sódio	413.2

O consumo apresentado de ácido clorídrico engloba o que é utilizado para neutralização de efluentes. Porém esse gasto é desprezado por não apresentar um valor significativo.

### 4.8.2. Hipoclorito de Sódio em Regime de Choque

O regime de choque de hipoclorito de sódio foi estudado com diferentes injeções de cloro ativo no sistema, 4 e 20 kg/h. Esta regulação foi realizada com a alteração do *stroke* da bomba de injeção de biocida. O doseamento do regulador de pH não foi alterado, mantendo-se o sistema com injeção contínua de HCl com um *set-point* de pH de 7.4, de forma a maximizar a ação do residual de NaOCl entre as injeções.

Houve ainda uma tentativa de injeção com 36kg/h de cloro ativo, contudo, o rH e o cloro residual livre aumentavam bastante ao fim de 1 hora de choque, atingindo-se concentrações elevadas na PAB. Chegando o potencial de oxidação-redução perto dos 800 mV e a concentração de cloro residual atingindo valores superiores a 4 ppm. Não se procedeu assim a mais ensaios com estas condições.

Apenas se conseguia realizar as injeções no período das 8h00 às 17h00 por não serem programáveis. Assim sendo, foi apenas averiguada a eficácia das injeções com as diferentes concentrações de cloro ativo durante duas injeções diárias. Foram ainda testadas durações da injeção de 2 horas e os ensaios foram realizados com o grupo gerador em funcionamento, com o regime da Tabela 4.18. Escolheu-se um período de 2 horas, e não inferior, devido ao decaimento do residual ser elevado quando o grupo gerador se encontra em funcionamento. Ou seja, quanto mais prolongado o tempo de injeção, mesmo com uma concentração inferior, maior será a eficiência do mesmo.

Tabela 4.18 - Horário das injeções em choques realizadas com NaOCl

Horário de Injeção	09h00 – 11h00	15h00 – 17h00
--------------------	---------------	---------------

Todos os dados estudados neste cenário foram recolhidos no grupo 30.

**1) Injeção de 4 kg/h de cloro ativo:**

Ao realizar-se uma injeção com duração de 2 horas foi possível perceber a ineficiência da realização de injeções de apenas 4 kg/h. Um resultado explicativo desta injeção encontra-se na Tabela 4.19, onde é verificável o reduzido aumento de *rH* e da concentração de cloro residual livre, bem como da reduzida diminuição de unidades formadoras de bactérias aeróbias durante o choque. Devido à ineficácia demonstrada, não se realizaram mais testes com dosagens de 4 kg/h. De notar que o pH durante o ensaio não favorecia a ação biocida do NaOCl, demorando 4 horas até atingir valores próximos do *set point* estabelecido.

Tabela 4.19 - Resultados da injeção em choque de NaOCl com 4 kg/h e duração de 2 h

t, hh:mm	[ClO <sub>2</sub> ], ppm ± 0.09 ppm	σ, μS/cm ± 7%	pH ± 0.01	Turbidez, NTU ± 5%	T, °C ± 0.1 °C	rH, mV ± 5%	BAT, ufc/ml
09:50	0.06	1624	8.20	43.8	24.8	189	10 <sup>4</sup>
09:00	Início da injeção						
09:15	0.07	1630	8.15	41.0	24.8	193	-
09:45	0.08	1645	7.93	39.2	24.7	200	-
10:15	0.10	1652	7.88	36.4	24.7	208	-
10:45	0.10	1650	7.90	35.2	24.6	218	10 <sup>3</sup>
11:00	Fim da injeção						
13:15	0.04	1550	7.46	33.5	26.3	206	10 <sup>4</sup>
14:15	0.06	1547	7.43	33.8	26.2	191	10 <sup>4</sup>

**2) Injeção de 20 kg/h de cloro ativo:**

Com este regime, estavam a ser realizados apenas duas injeções diárias, o que inflaciona os valores das contagens de unidades formadoras de bactérias aeróbias totais.

Os resultados obtidos demonstram a eficácia da injeção com 20 kg/h de cloro ativo. Porém, para evitar contagens superiores a 10<sup>4</sup> ufc/ml de bactérias aeróbias totais teriam de ser realizados 4 choques diários com duração de 2 horas e intervalos entre injeções de 4 horas, devido ao decaimento do residual. No entanto, as injeções com o hipoclorito de sódio em regime de choque teriam que ser mais exploradas com a realização de mais ensaios com diferentes dosagens e tempos de injeção.

Este regime foi estudo ao longo de uma semana de 2 a 8 de agosto de 2019. Os resultados obtidos no último dia encontram-se na Tabela 4.20. A existência de 10<sup>4</sup> ufc/ml antes da injeção das 9h00 é recorrente, visto que o circuito fica sem injeção durante 16 horas, permitindo o crescimento microbiológico. Após as injeções, as contagens variam entre 0 a 10<sup>2</sup> ufc/ml, sendo assim a duração e concentração de cloro ativo do choque suficientes. O último dia de ensaio é o mais desfavorável visto que, caso sejam realizadas dosagens insuficientes, as contagens de unidades formadoras de bactérias aeróbias aumentam com a reduzida desinfecção sentida.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Tabela 4.20 - Resultados do dia 08/08/19 com injeção de 20kg/h de cloro ativo

t, hh:mm	[Cl <sub>2</sub> ], ppm ± 0.09 ppm	σ, μS/cm ± 7%	pH ± 0.01	Turbidez, NTU ± 5%	T, °C ± 0.1 °C	rH, mV ± 5%	BAT, ufc/ml
08:55	0.10	1697	7.35	89.5	28.0	180	10 <sup>4</sup>
09:00	Início da injeção						
10:00	0.13	1613	7.50	92.8	27.9	400	10 <sup>2</sup>
11:00	Fim da injeção						
11:05	1.03	1637	7.27	97.7	28.3	552	10
14:55	0.07	1612	7.28	100	27.7	232	10 <sup>3</sup>
15:00	Início da injeção						
17:00	Fim da injeção						
17:05	1.82	1630	7.40	95.5	27.9	584	10 <sup>2</sup>

As características da água não variaram significativamente durante o período de ensaio, encontrando-se os restantes dados nos gráficos da Figura 4.23. Os restantes dados que não se encontram representados não puderam ser analisados por questões logísticas.

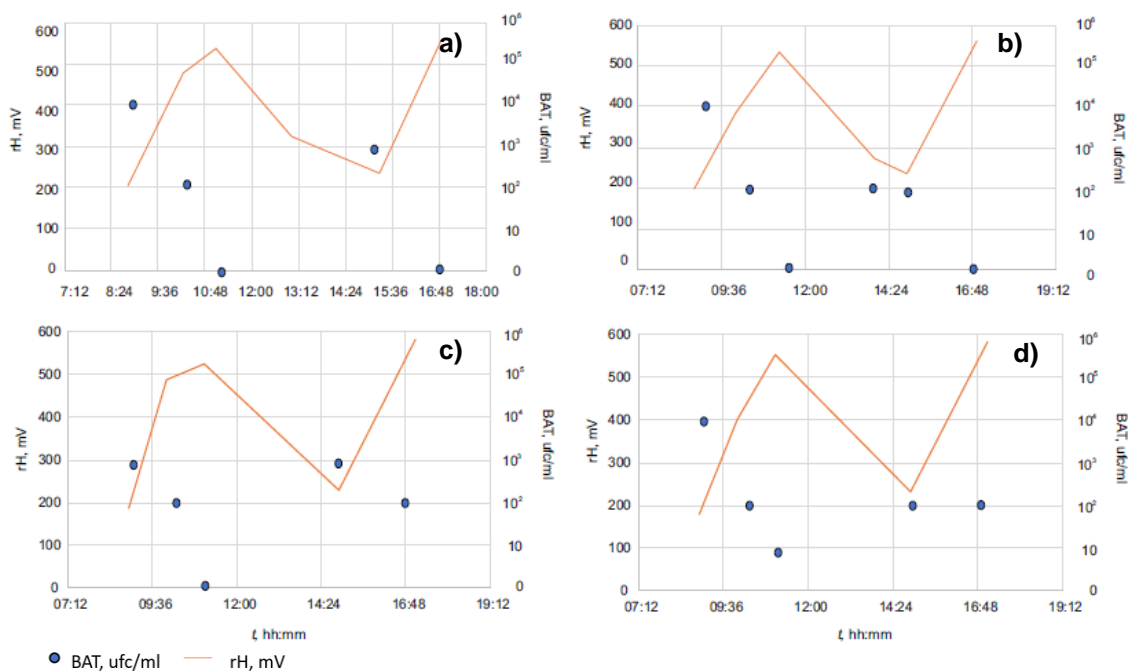


Figura 4.23 - Resultados do regime de NaOCl cm dosagem em choque: a) 2/ago; b) 6/ago; c) 7/ago; d) 8/ago.

Este ensaio começou depois de um período em regime contínuo com dosagem de NaOCl em concentrações elevadas. Logo, o circuito encontrava-se com um elevado grau de desinfeção. É observável no dia 7 e 8 de agosto que as injeções deixam de atingir 0 ufc/ml, devido à fraca desinfeção advinda de apenas 2 momentos diários de desinfeção. Não obstante, os choques continuam a ser eficazes.

#### 4.8.3. Dióxido de Cloro em Regime Contínuo

A desinfecção com dióxido de cloro nas torres de arrefecimento estava a ser realizada com injeção de 2.5 ppm, controlada com o potencial de oxidação-redução.

Inicialmente definiu-se um *set-point* entre 600-700mV, no qual o sistema se encontrava controlado, tendo em conta os valores de contagens de bactérias aeróbias totais, realizadas com os *dip slides*, apresentados na Tabela 4.21, em dias de funcionamento do grupo. As análises apresentadas são realizadas entre as 9 e as 10 horas da manhã. É importante referir que o grupo funcionou durante mais dias, estando apenas representados os dias em que se realizou controlo microbiológico.

Tabela 4.21 - Resultados do ensaio de regime em contínuo com ClO<sub>2</sub> com *set point* de 600-700 mV para abril, no grupo 10.

<b>Dia</b>	<b>[ClO<sub>2</sub>], ppm</b> ± 0.09 ppm	<b>σ, μS/cm</b> ± 7%	<b>pH</b> ± 0.01	<b>Turbidez, NTU</b> ± 5%	<b>T, °C</b> ± 0.1 °C	<b>rH, mV</b> ± 5%	<b>BAT, ufc/ml</b>
1	0.27	1699	8.3	36.9	21.7	543	10 <sup>2</sup>
4	0.31	-	-	-	-	523	0
8	0.40	979	8.5	42.0	22.4	564	0
11	0.28	1028	8.4	54.0	20.0	550	0
12	0.37	-	8.5	46.0	21.6	502	0
15	0.23	835	8.6	51.0	22.5	554	10 <sup>2</sup>
18	0.31	-	-	-	-	563	10 <sup>2</sup>
22	0.49	1024	8.6	38.0	24.1	521	10

Como é verificável, os valores de rH não ultrapassam os 600 mV, pelo que a injeção de dióxido de cloro na torre de arrefecimento não sofria interrupções, sendo os gastos de reagentes muito elevados neste período. A não existência de registos superiores a 600 mV deve-se principalmente às perdas pelo *stripping* sentido na torre de arrefecimento. Contudo, os resultados da concentração de residual de dióxido de cloro detiveram valores elevados, tendo-se obtido 0.49 ppm.

No gráfico da Figura 4.24 encontra-se parte do período onde se utilizou o *set-point* de 600-700 mV na água de recirculação das torres, sendo verificável a dificuldade em se atingir valores correspondentes ao limite inferior do *set-point*. Os picos negativos são paragens na produção que ocorreram no grupo gerador.

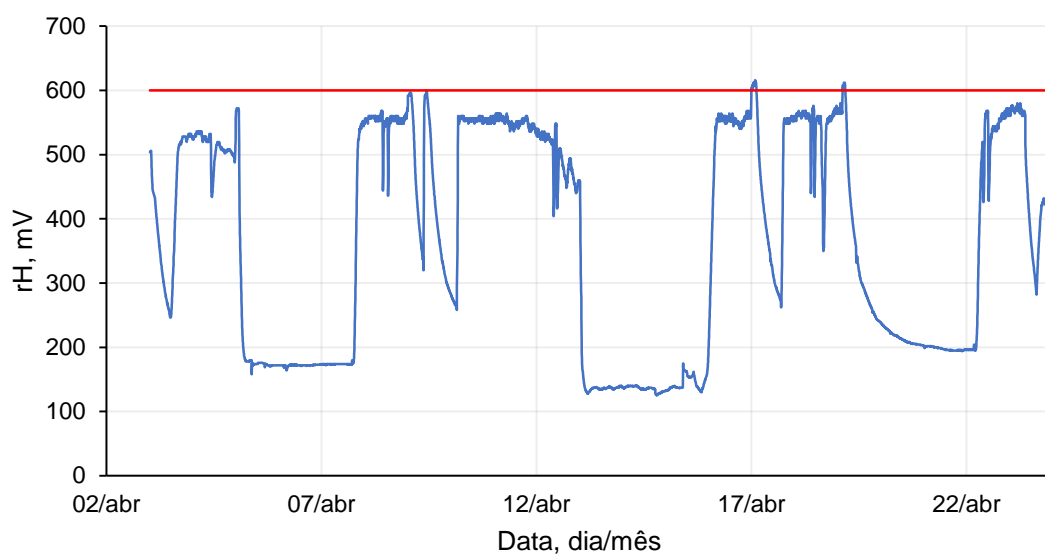


Figura 4.24 - Potencial de oxidação-redução para o período de injeção de ClO<sub>2</sub> com *set point* de 600-700 mV, no grupo 10.

Apesar de o sistema se encontrar controlado a nível microbiológico, os custos económicos tornam-se incontroláveis, pelo que se diminuiu o *set point* para 450-550 mV. Contudo, no mês de maio a produção dos dois grupos geradores que se encontravam a ser desinfetados com ClO<sub>2</sub> (grupo 10 e 20) foi reduzida, pelo que são analisados dados de junho (Tabela 4.22).

A concentração de residual de dióxido de cloro diminuiu significativamente sendo que começou a ocorrer registos superiores de contagens de unidades formadoras de bactérias aeróbias totais. Valores de rH na ordem dos 200 mV são referentes a períodos de arranque dos grupos ou problemas no gerador de dióxido de cloro.

Em comparação com o ensaio anterior, as características da água são piores, pelo que pode ter influenciado os resultados. No entanto, tem que ser estabelecido um regime que seja eficaz para as variabilidades dos parâmetros da água do rio.

Tabela 4.22 - Resultados do ensaio de regime em contínuo com ClO<sub>2</sub> com set point de 450-550 mV para junho, no grupo 10

Dia	[ClO <sub>2</sub> ] <sub>r</sub> , ppm ± 0.09 ppm	σ, μS/cm ± 7%	pH ± 0.01	Turbidez, NTU ± 5%	T, °C ± 0.1 °C	rH, mV ± 5%	BAT, ufc/ml
3	0.13	-	-	-	-	293	10 <sup>4</sup>
12	0.18	-	-	-	-	429	10 <sup>3</sup>
17	0.26	3330	8.5	152	23.3	364	10 <sup>2</sup>
18	0.07	2960	8.6	125	24.5	468	10 <sup>4</sup>
21	0.28	1463	8.6	86	23.4	471	10 <sup>3</sup>
24	0.12	1260	8.6	52	22.8	526	10 <sup>2</sup>
25	0.20	1245	8.6	25	22.4	-	10 <sup>3</sup>
26	0.12	1266	8.5	22	24.0	494	10
27	0.11	1460	8.6	-	23.3	288	10 <sup>2</sup>

#### 4.8.4. Dióxido de Cloro em Regime de Choque

Os regimes de injeção em choque para o dióxido de cloro foram amplamente estudados, variando-se as durações da injeção, quantidade injetada, horário do choque e número de choques diários.

A maioria das desinfecções realizadas com o ClO<sub>2</sub> em centrais termoelétricas e centrais nucleares, que recorrem ao uso de torres de arrefecimento, é efetuada em regime de choque. Nestas centrais, as injeções são feitas preferencialmente no início e no final do dia, onde a temperatura do circuito e do meio envolvente é mais reduzida de forma a mitigar o efeito de *stripping*. A duração do choque e quantidade de biocida adicionada ao circuito depende da qualidade e quantidade de água a tratar.

Todos os dados estudados neste cenário foram recolhidos no grupo 20, sendo que para o grupo 10 os resultados são semelhantes. Como enunciado anteriormente o grupo 30 não se encontrava sob a desinfecção do dióxido de cloro. Foi escolhida a análise dos ensaios realizados ao grupo 20 por este ter tido um tempo de funcionamento maior.

##### 1) Duas injeções diárias:

Caudal de ClO<sub>2</sub>: 3.5 e 4.5 kg/h

Duração da injeção: 3 e 4 horas

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Tabela 4.23 - Horário das injeções em choques realizadas com ClO<sub>2</sub> e duas injeções diárias.

	Horário de Injeção		Caudal de ClO <sub>2</sub> , kg/h
<b>Cenário 1</b>	05:00 – 09:00	15:00 – 21:00	3.5 kg/h
<b>Cenário 2</b>	05:00 – 08:00	17:00 – 20:00	4.5 kg/h

Em ambos os cenários, as características da água não variaram de forma significativa, encontrando-se os valores mínimos e máximos na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Valores máximos e mínimos dos parâmetros de turbidez, pH, temperatura e condutividade da água de recirculação no doseamento com ClO<sub>2</sub> em regime de duas injeções diárias.

	<b>Cenário 1</b>	<b>Cenário 2</b>
	<b>Min/Max</b>	<b>Min/Max</b>
<b>Turbidez, NTU</b>	47/64	32/63
<b>pH</b>	8.45/8.73	8.44/8.68
<b><math>\sigma</math>, <math>\mu\text{S/cm}</math></b>	1079/1182	1093/1128
<b>T, °C</b>	24.2/25.6	25.2/28.1

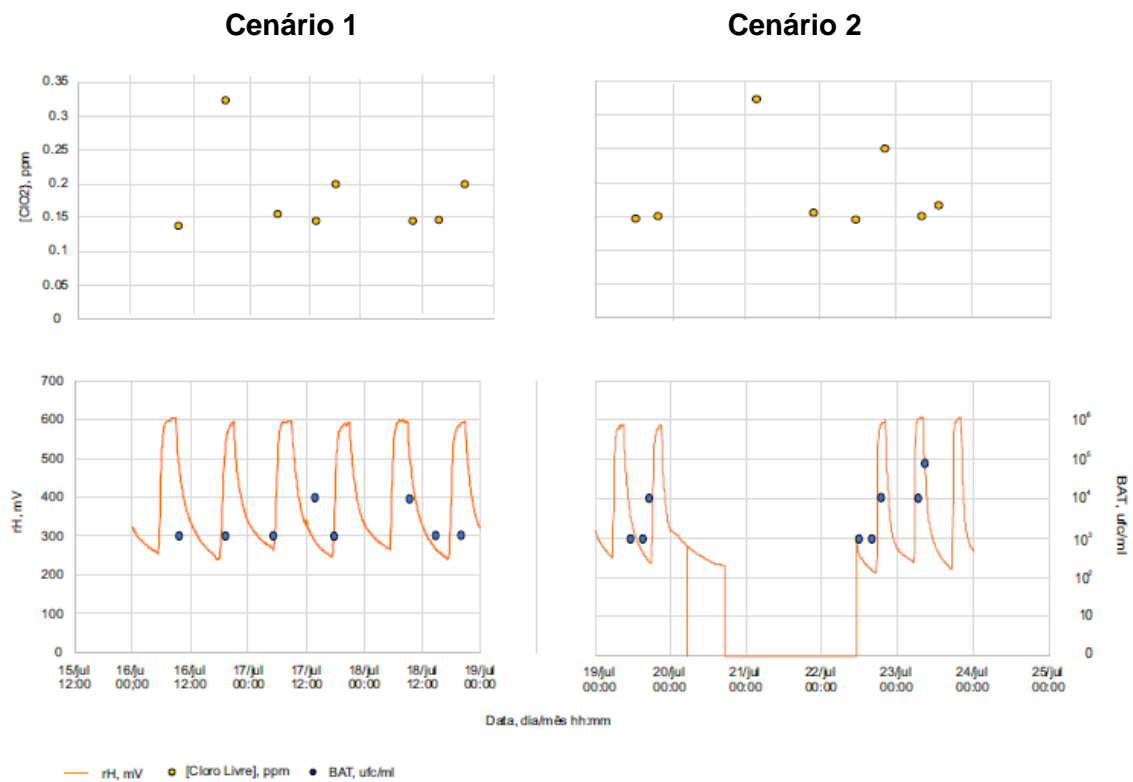


Figura 4.25 - Resultados do doseamento em choque com ClO<sub>2</sub> com duas injeções diárias.

Os resultados (Figura 4.25) apresentam evidências da falta de desinfecção que o grupo estava a sofrer, obtendo-se contagens de bactérias aeróbias totais de  $10^5$  ufc/ml. Devido ao elevado risco de crescimento e proliferação de microrganismos patogénicos, escolheu-se não se prosseguir com regimes de duas injeções diárias.

Apesar de este ser o regime mais utilizado aquando as desinfecções com dióxido de cloro, as características da água utilizada não permitem que assim o seja neste circuito.

## 2) Três injeções diárias:

Caudal de  $\text{ClO}_2$ : 4.0 e 6.0 kg/h

Duração da injeção: 1, 2 e 2.5 horas

Foram considerados vários cenários para uma desinfecção com 3 choques diários. As tentativas realizadas apresentam-se na Tabela 4.25 por ordem de ensaio.

Tabela 4.25 - Horário das injeções em choques realizadas com  $\text{ClO}_2$  e três injeções diárias.

Horário de Injeção	Caudal de $\text{ClO}_2$ , kg/h	Duração, h
09:00 – 11:00	4.0	2
17:00 – 19:00		
01:00 – 03:00		
09:00 – 11:30	4.0	2.5
16:00 – 17:00		1
01:00 – 03:30		2.5
09:00 – 11:00	6.0	2
17:00 – 19:00		
01:00 – 03:00		

O primeiro cenário mostrou-se pouco eficaz com o surgimento regular de  $10^4$  ufc/ml de bactérias aeróbias (Figura 4.26) tendo-se terminado o ensaio. O segundo choque do dia detém uma eficácia mais reduzida na eliminação microbiológica, sendo neste período que aparece um maior número de bactérias aeróbias totais. O período do dia de maior calor é caracterizado por um aumento do efeito de *stripping*, podendo este ser a causa principal da ineficácia da injeção.

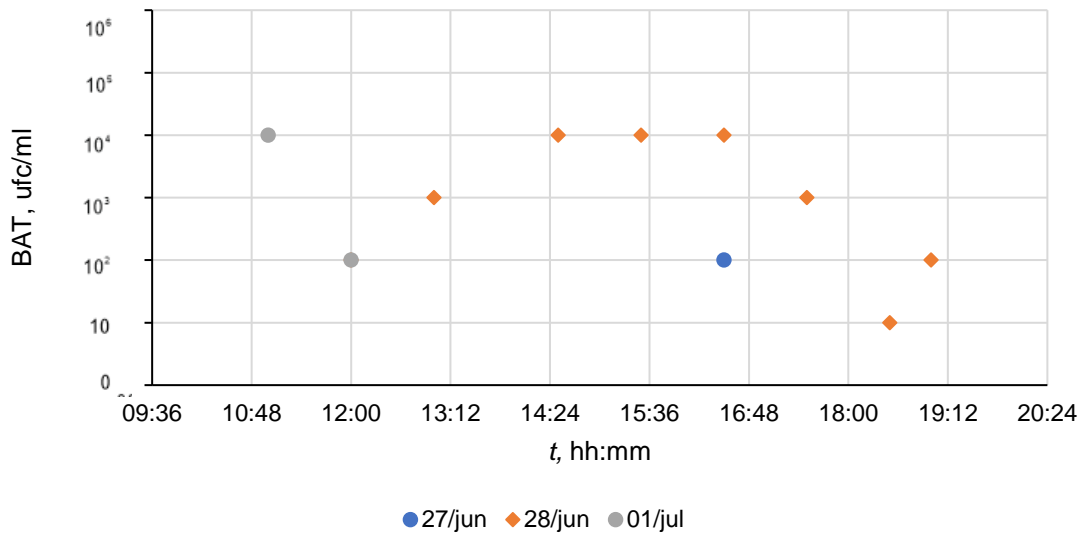


Figura 4.26 - Resultados do primeiro regime de dosagem de três injeções de ClO<sub>2</sub> diárias.

Recorreu-se à diminuição da duração da segunda injeção, tentando aumentar os períodos de injeção mais eficazes. Esta alteração não se traduziu numa diminuição das contagens de bactérias aeróbias, como é verificável no gráfico da Figura 4.27, continuando a existir contagens de 10<sup>4</sup> ufc/ml. Adicionalmente ocorreu um maior número de contagens de 10<sup>4</sup> ufc/ml durante o período da manhã.

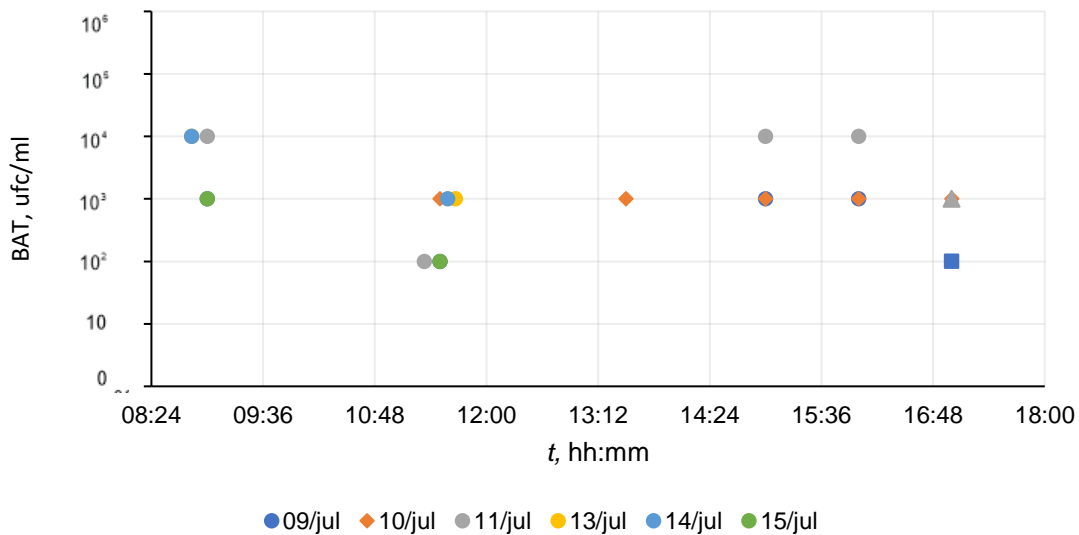


Figura 4.27 - Resultados do segundo regime de dosagem de três injeções de ClO<sub>2</sub> diárias.

Pela literatura, a diminuição da temperatura diminui o efeito do biocida, contudo, não se realizaram testes suficientes para determinar com certeza a causa do aumento das contagens de manhã [28].

Tendo em conta que com o aumento do período de injeção não se sentiam mudanças no número de unidades formadoras de bactérias aeróbias totais, recorreu-se ao aumento do caudal de biocida injetado. Contudo, as perdas por *stripping* impedem que o residual de biocida se mantenha ou atinja valores que assegurem uma desinfeção eficaz, com os acréscimos da não diminuição das contagens de bactérias aeróbias totais e dos encargos financeiros elevados (Figura 4.28).

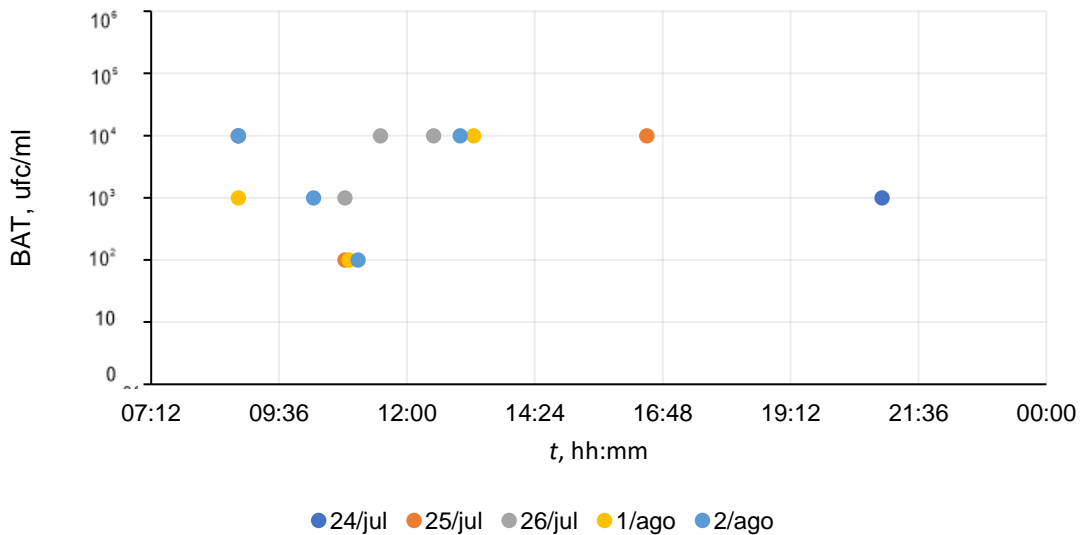


Figura 4.28 - Resultados do terceiro regime de dosagem de três injeções de ClO<sub>2</sub> diárias.

Nos cenários considerados, o rH atinge valores de 600 mV para injeções com durações iguais ou superiores a 2 horas e, 400 mV para injeções de 1 hora. Com um maior caudal de dióxido de cloro injetado, o rH atinge um máximo de 630 mV, Figura 4.29.

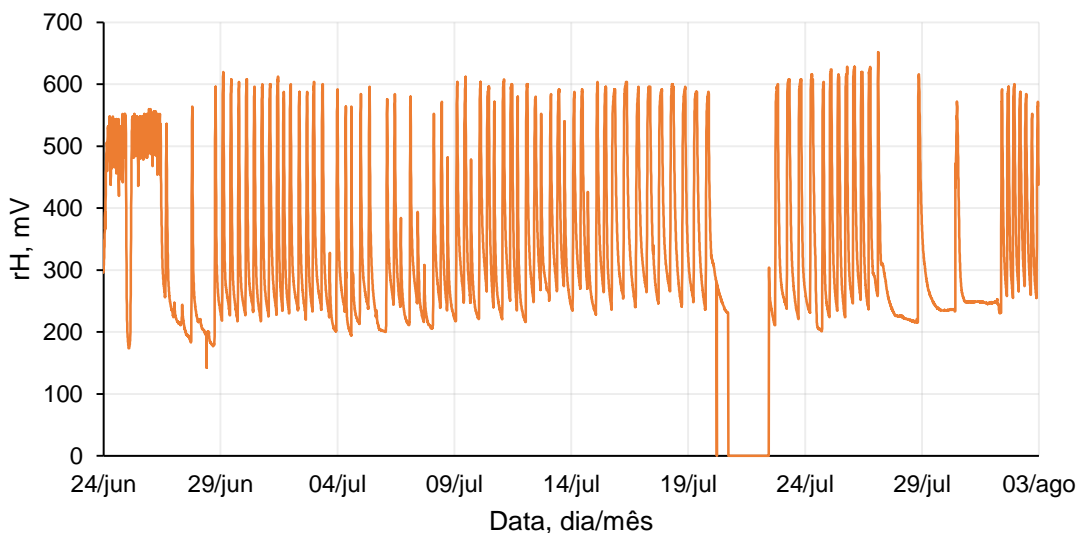


Figura 4.29 - Valores de rH para o período de estudo de doseamento de ClO<sub>2</sub> com três injeções diárias.

O pico negativo registado é referente à paragem do grupo gerador.

Depois dos cenários em estudo terem sido ineficientes, o objetivo era aumentar o número de injeções diárias para 4. Contudo, a paragem dos grupos geradores e uma análise de *Legionella* positiva realizada pela EDP Labelec impediu que se continuassem a realizar ensaios com o dióxido de cloro. Os grupos passaram a ser desinfetados com hipoclorito de sódio e ácido clorídrico até à realização de uma nova análise que deu negativa.

Devido aos repetidos insucessos nos ensaios realizados em regime de choques, realizou-se uma análise bacteriológica diferenciada. No dia 1 de agosto foi realizada uma injeção de ClO<sub>2</sub> durante 2 horas com 4 kg/h, tendo sido recolhidas três amostras posteriormente analisadas nos laboratórios da Nalco. A injeção em questão foi realizada das 15h00 às 17h00 onde, às 16h55 o residual de dióxido de cloro atingiu um valor de 0.33 ppm.

Nas análises realizadas no campo, Tabela 4.26, não se verificou nenhuma diminuição nas unidades formadoras de bactérias aeróbias totais, no entanto dentro da unidade de grandeza pode existir variações.

Tabela 4.26 - Valores de ClO<sub>2</sub> residual e respetivas bactérias aeróbias totais.

t hh:mm	[ClO <sub>2</sub> ], ppm ± 0.09 ppm	BAT, ufc/ml
13h15	0.12	10 <sup>2</sup>
14h15	0.13	10 <sup>3</sup>
16h55	0.33	10 <sup>3</sup>

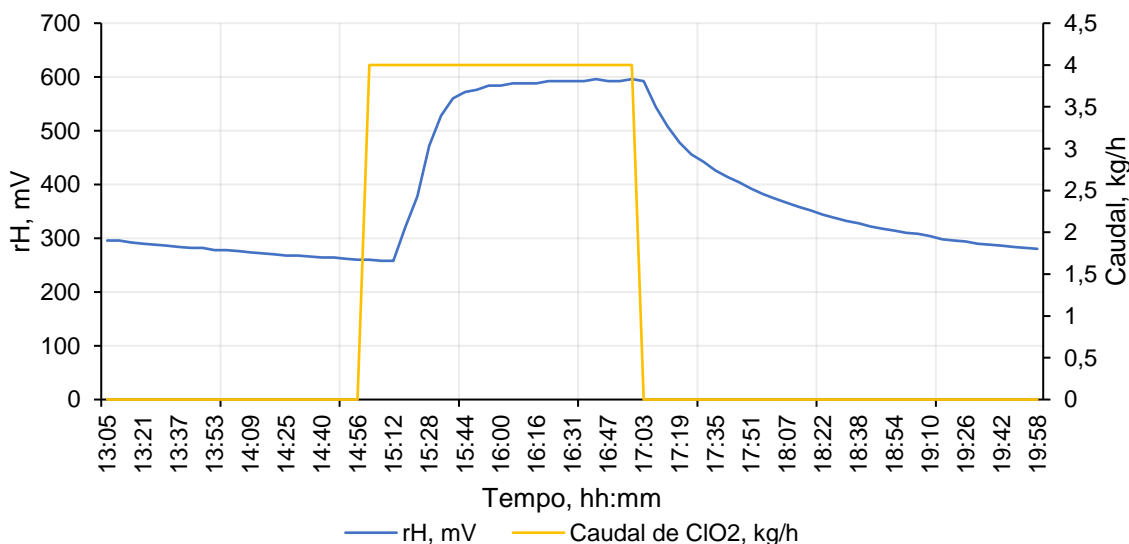


Figura 4.30 - Resultados de potencial redox em relação ao caudal de ClO<sub>2</sub> debitado no dia 1 de agosto de 2019.

O grupo encontrava-se em funcionamento estando os valores de potencial oxidação-redução e caudal de injeção de ClO<sub>2</sub> representados no gráfico da Figura 4.30. O rH atinge o seu máximo em cerca de 45 minutos, estabilizando-se perto dos 600 mV durante o restante período de injeção.

As amostras foram recolhidas às 14h55 (antes da injeção), 17h15 (depois da injeção) e às 18h00 (1 hora após o final da injeção). Na Figura 4.31 encontram-se o resultado dessas recolhas.

Hora de Recolha:	14h55	17h15	18h00
<b>AEROBIC BACTERIA</b>			
Total Viable Count @ 35°C	220 000 CFU/mL	540 000 CFU/mL	370 000 CFU/mL
Pigmented Bacteria	Not Detected	Not Detected	Not Detected
Total Coliforms	7 900 CFU/mL	25 000 est. CFU/mL	7 500 CFU/mL
<i>E.coli</i>	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL
<i>Pseudomonas spp</i> @ 35°C	11 000 est. CFU/mL	20 000 est. CFU/mL	10 000 est. CFU/mL
Spores	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL
<b>ANAEROBIC BACTERIA</b>			
Sulfate Reducing bacteria	50 CFU/mL	<1 CFU/mL	<1 CFU/mL
<b>FUNGI</b>			
Mold	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL
Yeast	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL	<10 CFU/mL
<b>MICROSCOPY</b>			
Iron Bacteria	Not Detected	Not Detected	Not Detected
Sulfur Oxidizing Bacteria - Beggiatoa	Not Detected	Not Detected	Not Detected
Filamentous Bacteria - Other Types	Not Detected	Not Detected	Not Detected
Green Algae Filamentous	Not Detected	Not Detected	Not Detected
Green Algae Non-filamentous	Not Detected	Very Few	Not Detected
Diatoms	Very Few	Few	Few
Protozoa	Few	Very Few	Few
<b>MICROSCOPY OTHER</b>			
Amorphous Matter	Moderate Amount	Moderate Amount	Moderate Amount
Fibers	Very Few	Very Few	Very Few
Colorless Crystals	Few	Very Few	Few

Figura 4.31 - Resultados microbiológicos recolhidos antes e depois da injeção de ClO<sub>2</sub>.

Os testes realizados pelos laboratórios da Nalco são a 35°C, tendo, ainda, que se considerar que as amostras demoraram cerca de 4 dias até ao início da sua análise, pelo que as contagens de unidades formadoras podem estar inflacionadas. Contudo, a ineficácia da injeção é facilmente verificada com o aumento de unidades formadoras de colónias antes e logo após o final da injeção, o que suporta as análises realizadas no local com os *dip slides*.

A diminuição das unidades formadoras de colónias verificada na análise das 18h00 demonstra que o biocida se mantém ativo no sistema. A diminuição deste parâmetro apenas após o final da injeção pode indicar a necessidade de um maior tempo de contacto para que o biocida se mostre eficiente.

No entanto, segundo a literatura, o ClO<sub>2</sub> é eficaz contra *Pseudomonas* e coliformes, não se justificando o aumento do valor das unidades formadoras destas espécies [37], [59]. Esta problemática pode advir da qualidade da água, do efeito de *stripping* sentido na torre de arrefecimento ou da baixa concentração de ClO<sub>2</sub> durante o período de injeção.

Nas análises realizadas, é ainda possível verificar a existência de bactérias anaeróbias. Em circuitos de refrigeração como o instalado na Central Termoelétrica do Ribatejo, não existem condições para o desenvolvimento destas bactérias. No entanto, os filtros gravimétricos, principalmente quando se encontram sem fluxo, detêm um ambiente propício ao desenvolvimento de bactérias anaeróbias, por não existir um meio rico em oxigénio. Assim, o que aparenta estar a dificultar a desinfeção com o dióxido de cloro, não são bactérias resistentes ao biocida, mas sim, a elevada taxa de inoculação microbiológica proveniente do rio Tejo.

Os repetidos insucessos nos ensaios com dosagens de dióxido de cloro no circuito de refrigeração principal podem ainda advir:

- Elevada taxa de inoculação durante o funcionamento dos grupos. É importante referir que durante os ensaios em questão, a desinfeção da tomada de água estava a ser realizado com dióxido de cloro;
- Para além das perdas de residual de dióxido de cloro devido ao efeito de *stripping*, este é ainda libertado na purga logo após a sua injeção. Ou seja, a purga do sistema de refrigeração é realizada na saída da bacia da torre quando a água vai para o condensador, logo após a injeção de biocida.

Sendo importante tentar mitigar os problemas referidos, realizando contra lavagens aos filtros de modo a estes não servirem de contaminação para o sistema; fechando a purga durante a injeção de biocida; e, certificando que existe uma boa desinfeção na tomada de água.

### 4.9. Alterações no Circuito Após o Uso de Dióxido de Cloro

Com o uso de um novo biocida ocorrem alterações no circuito de refrigeração. Em primeira instância, o uso prolongado de dióxido de cloro gerou o aparecimento de pequenas algas na água da PAB do grupo gerador 10 e 20. A Figura 4.32 - Algas depositadas no elétrodo de leitura de *rH*, num filtro e saídas do ponto de picagem de amostra foi tirada junto aos controladores da água da PAB, no dia 6 de agosto, onde existe uma picagem no sistema para recolha de amostra, que se encontra localizada à saída da torre de arrefecimento no sentido do condensador.

Não foi possível averiguar se estas se começaram a instalar na bacia da torre de arrefecimento e restantes componentes. Sendo que isso só poderia ser aferido caso os grupos entrassem em paragem para manutenção.

Este fenômeno não é inesperado, visto que, o sistema com dióxido de cloro em regime de choques não se encontrava controlado microbiologicamente e, o  $\text{ClO}_2$  necessita de uma dosagem superior em relação ao  $\text{NaOCl}$  para destruir as algas.



Figura 4.32 - Algas depositadas no elétrodo de leitura de  $rH$ , num filtro e saídas do ponto de picagem de amostra

No entanto, o uso de  $\text{ClO}_2$  permitiu diminuir a concentração de cloretos e ferro na PAB do grupo 10 e 20. Estes valores foram relacionados com os valores obtidos na PAB do grupo 30, Tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Resultados da concentração de ferro total com dióxido de cloro (PAB 10) e hipoclorito de sódio (PAB 30)

	[Fe] <sub>t</sub> , ppm (TA)	[Fe] <sub>t</sub> , ppm (Saída FG)	[Fe] <sub>t</sub> , ppm (PAB 10)	[Fe] <sub>t</sub> , ppm (Saída FG)	[Fe] <sub>t</sub> , ppm (PAB 30)
	± 0.01 ppm				
08/abr	0.19	0.16	0.37	0.15	0.49
29/abr	0.37	0.28	0.29	0.28	0.38
13/mai	0.35	0.27	0.56	0.28	0.54
20/mai	0.35	0.24	0.47	0.23	0.57
03/jun	0.32	0.23	0.47	0.23	0.71
17/jun	0.54	0.46	1.06	0.45	1.45
19/jun	0.58	0.47	0.73	0.45	1.04
19/jul	0.18	0.13	0.37	0.14	0.45

Ao analisar os dados em questão, verifica-se a menor formação de ferro aquando o uso de dióxido de cloro. Sendo que, como as torres de arrefecimento têm um ciclo de concentração de 2, o aumento da [Fe] na PAB 10 é maioritariamente devido ao ciclo de concentração e não há sua formação. Na PAB 30 é verificável o aumento da [Fe] para além da concentração já realizada pela torre de arrefecimento.

A concentração de cloretos segue a mesma lógica pelo que os valores obtidos na água de recirculação se encontram na Tabela 4.28, onde é verificável uma maior concentração na água de recirculação onde é usado hipoclorito de sódio como biocida.

Tabela 4.28 - Resultados da concentração de cloretos com dióxido de cloro (PAB 10) e hipoclorito de sódio (PAB 30)

	[Cl <sup>-</sup> ] (PAB 10)	[Cl <sup>-</sup> ] (PAB 30)
08/abr	255.24	762.175
29/abr	460.85	567.2
13/mai	496.3	567.2
20/mai	354.5	531.75
03/jun	354.5	567.2
17/jun	957.15	1081.225
19/jun	567.2	726.725
19/jul	212.7	283.6

Tanto a concentração de ferro como a concentração de cloretos são indicadores da maior corrosão existente aquando do uso de hipoclorito de sódio. Acrescendo a este problema, a *Legionella* é uma bactéria que necessita de concentrações de ferro total para o seu bom funcionamento celular. Logo, quanto maior a concentração registada, mais propício o ambiente para o crescimento e proliferação desta bactéria.

Não foi possível quantificar as diferenças sentidas no circuito de refrigeração principal relativas à corrosão. Não obstante, é possível através do índice de Ryznar obter uma ideia generalizada sobre o poder corrosivo ou incrustante da água tratada.

Como enunciado anteriormente, o grupo 30 encontrava-se a ser desinfetado com NaOCl e o 20 com ClO<sub>2</sub>. No grupo 20, a média mensal de agosto do índice de Ryznar foi de 6.3, e no grupo 30 de 8.4. Com o aumento do índice de Ryznar, aumenta a corrosividade do fluido, encontrando-se em equilíbrio com o uso de dióxido de cloro. Logo, seria benéfico para a diminuição da corrosão no circuito a substituição do biocida.

### 4.10. Avaliação Económica e Considerações Finais

Como foi previamente demonstrado, a água do rio Tejo possui uma inconstante variabilidade relativamente aos parâmetros que a caracterizam, tornando difícil determinar e/ou prever um consumo de biocida. Por sua vez, o seu tratamento é dificultado, recorrendo-se ao controlo de injeção por potencial de oxidação-redução, sendo assim de esperar que os consumos variem ao longo do ano.

De modo a se conseguir comparar diferentes cenários de injeção, e tendo em consideração a variabilidade no consumo, os dados vão ser extrapolados para uma base anual média que

engloba o período de 2016 e 2018. Nesse período o circuito de refrigeração encontrava-se controlado microbiologicamente. Não obstante, o mercado energético sofre oscilações de ano para ano, mesmo considerando iguais períodos, pelo que a extrapolação tem um erro associado não passível de ser contabilizado. Estas mudanças estão interligadas com a disponibilidade das energias renováveis.

A produção energética ao ser utilizada para o consumo específico tem a desvantagem de não ser estritamente proporcional à água tratada e não considerar a variabilidade da qualidade da água, o que influencia diretamente o consumo de produtos químicos. Regra geral, para haver produção energética tem que existir caudal de compensação a entrar na torre de arrefecimento, a repor a água perdida evaporação e a que sai na purga. Porém, caso a purga se encontre fechada por impossibilidade de devolução da água ao rio, a produção não para. Outro fator a considerar são o número de horas de produção. Este valor ao ser utilizado para cálculo de consumo específico vai ter erros associados, visto que não diferencia se o grupo gerador está a funcionar à carga máxima ou mínima. Sendo que, há uma maior reposição de água no sistema caso este se encontre a produzir a uma potência maior.

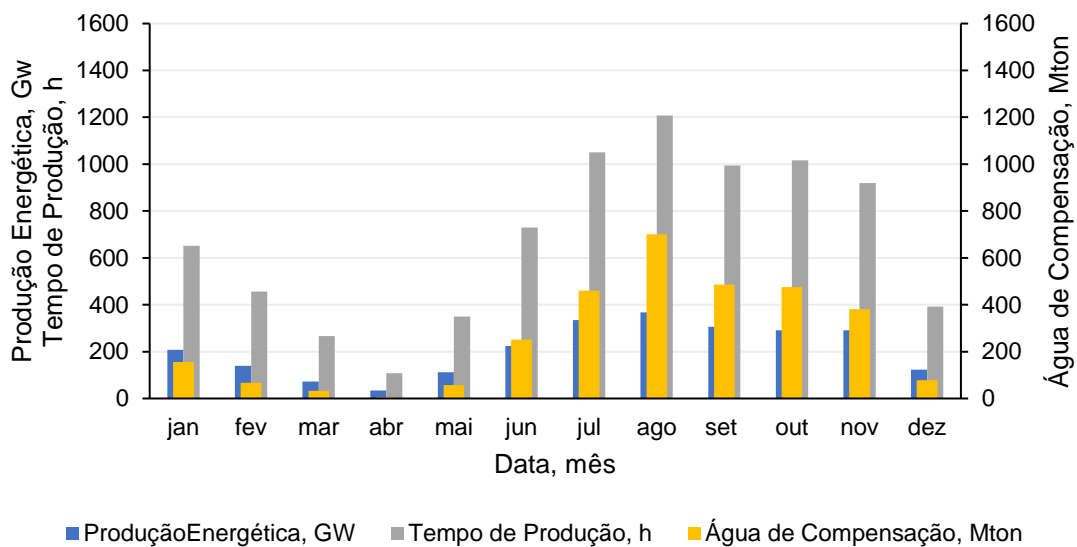


Figura 4.33 - Produção energética, água de compensação e tempo de produção médios para o período de 2016 a 2018

As médias mensais do período de 2016 a 2018 encontram-se no gráfico da Figura 4.33. Pelas regressões lineares realizadas aos três parâmetros considerados, Apêndice G, é verificável que estes detêm uma correlação entre eles, por exemplo, o aumento do tempo de horas implica o aumento da produção energética. Logo, independentemente do consumo específico utilizado, é esperado que o consumo de biocida e regulador de pH sejam semelhantes.

Apenas foram estudados cenários onde se assegurou, com os ensaios, o controlo microbiológico e, o cenário com regime híbrido de biocida nas torres de arrefecimento.

A. Desinfeção com NaOCl + HCl:

PAB: NaOCl + HCl *set point* 650 mV

TA: NaOCl + HCl *set point* 650 mV

B. Desinfecção com NaOCl + HCl:

PAB: 4 injeções de 20 kg/h de cloro ativo com 2 horas de duração

TA: NaOCl + HCl *set point* 650 mV

C. Desinfecção com NaOCl + HCl e ClO<sub>2</sub>:

PAB: 1 injeção de 20 kg/h de cloro ativo com 2 horas de duração + 3 injeções de 3.5kg/h de ClO<sub>2</sub> com 2 horas de duração; o regulador de pH funcionaria 4 horas antes da injeção de NaOCl, durante a injeção e até à injeção seguinte de ClO<sub>2</sub>.

TA: NaOCl + HCl *set point* 650 mV

D. Desinfecção com NaOCl + HCl e ClO<sub>2</sub>:

PAB: ClO<sub>2</sub> *set point* (600-700 mV)

TA: NaOCl + HCl *set point* 650 mV

E. Desinfecção com ClO<sub>2</sub>

PAB: ClO<sub>2</sub> *set point* (600-700 mV)

TA: ClO<sub>2</sub> (2 ppm de concentração na PAR )

Tendo como cenário base a desinfecção com hipoclorito de sódio e ácido clorídrico nas torres de arrefecimento e na tomada de água (A), o aumento do custo previsto encontra-se na Tabela 4.29. Os cálculos estão apresentados de forma detalhada em Apêndice G.

Tabela 4.29 - Percentagem de aumento previsto com base no cenário implementado na central em 2018

Cenário	B	C	D	E
Aumento Previsto	-26%	13%	28%	33%

Os cenários considerados vantajosos para uma substituição do regime de desinfecção implementado na central são o B e o C. O cenário B por se registar uma diminuição significativa de custos e o C por se implementar um biocida que causa menos problemas de corrosão aos equipamentos e estruturas do circuito de refrigeração principal.

A problemática da corrosão é diminuída em ambos os casos. No entanto, a diminuição do uso de hipoclorito de sódio de 160 kg de cloro ativo, no cenário B, para 40 kg de cloro ativo, no cenário C, é significativa quando associada a problemas na estrutura da torre de arrefecimento. Assim, o cenário mais benéfico para a longevidade operação do circuito de refrigeração principal é o C.

É de notar que o problema relacionado com a corrosão está ligado maioritariamente à torre de arrefecimento, pelo que, não existe uma necessidade elevada de alterar o biocida utilizado na tomada de água.

Caso se necessite realizar uma manutenção na torre de arrefecimento foi tomado como custo de manutenção 10% do custo de construção, sendo esse custo de manutenção de 2 milhões €. O custo de construção da torre de arrefecimento é um valor indicativo de 20 milhões € retirado da página web Matches [60]. Se a implementação do cenário C for bem sucedida, demorar-se-ia cerca de 80 anos para que o aumento dos gastos anuais nos produtos químicos perfizesse os custos previstos na reparação da torre de arrefecimento. De relembrar que a Central Termoelétrica do Ribatejo foi inaugurada em 2004, não estando preparada para parar a sua produção apenas em 2084. Visto que, o tempo médio de vida operacional de centrais termoelétricas é de 50 anos [61].

O efeito do coagulante estudado no consumo de biocida é desconhecido, no entanto é possível a realização de uma análise condicionada. Ou seja, saber a partir de que percentagem do custo total com a desinfeção se torna vantajoso a adição de um coagulante. Para os cenários estudados essa percentagem encontra-se na Tabela 4.30.

Tabela 4.30 - Análise condicionada à adição de coagulante no circuito de refrigeração principal.

<b>Cenário</b>	A	B	C	D	E
<b>(%) a partir da qual se adiciona o coagulante</b>	6	8	6	5	5



# 5

## Conclusão e Trabalho Futuro

---

### 5.1. Conclusão

O problema detetado no circuito de refrigeração principal foi a corrosão sentida na estrutura da torre de arrefecimento e os equipamentos e tanques de armazenamento de injeção de hipoclorito de sódio e ácido clorídrico. Para uma mitigação da corrosão foram tidos em consideração diversos cenários de dosagem de biocida com a comparação de dois biocidas diferentes, em ambos os pontos de injeção. A água é retirada do rio Tejo onde sofre a primeira injeção de biocida, passando por um filtro gravimétrico com carvão ativado e uma segunda injeção de biocida. O controlo microbiológico durante os ensaios era essencial para a não proliferação de microrganismos potencialmente patogénicos.

Inicialmente recorreu-se à determinação de consumo NaOCl e ClO<sub>2</sub>, de forma a comparar a eficiência de ambos. Sendo que, o dióxido de cloro mostrou-se mais eficaz quando comparado com o hipoclorito de sódio, com consumos entre de 0.72-1.50 ppm e 1.40-2.76 ppm, respetivamente. No entanto, as condições de laboratório demonstraram-se significativamente diferentes em relação às sentidas no circuito de refrigeração principal. Pelo que, com concentrações de 2 ppm de injeção de dióxido de cloro, no primeiro ponto de injeção, o aparecimento de contagens de bactérias aeróbias totais de 10<sup>4</sup> ufc/ml no circuito era recorrente.

De modo a comparar os efeitos da corrosão entre NaOCl e ClO<sub>2</sub> foram realizados ensaios de corrosão acelerados com provetes de diferentes metais. Neste ensaio, o hipoclorito de sódio apresentou resultados de ritmo de corrosão, em mm/ano, mais elevados do que o dióxido de cloro, em todos os metais testados.

Devido à baixa corrosividade do dióxido de cloro quando comparado com o hipoclorito de sódio, realizou-se uma tentativa de completa substituição do biocida utilizado no sistema. Começando pela desinfeção bianual do circuito da água de recirculação da torre de arrefecimento. Porém,

este ensaio não foi bem sucedido, não se conseguindo obter um valor de residual de  $\text{ClO}_2$  que assegurasse a desinfecção. Atinge-se 0.68 ppm, ficando aquém dos 2.5 ppm necessários, com um débito de 8 kg/h de  $\text{ClO}_2$  na água de recirculação. Estas desinfecções estão previstas na LA nº 667/0.0/2017 pelo que a eliminação total do hipoclorito de sódio não seria possível. A desinfecção bianual continuará a ser realizada segundo os parâmetros estabelecidos com um residual de 5 ppm de cloro livre na água de recirculação, durante um período de 4 horas.

De forma a perceber o insucesso da tentativa de realização da desinfecção bianual com dióxido de cloro, realizou-se, em laboratório, um ensaio que simulasse o efeito de *stripping* sentido na torre de arrefecimento. Neste ensaio, foi possível perceber que cerca de 90% da concentração de  $\text{ClO}_2$  inicial se perdia por *stripping* num decorrer de 30 min, o que não acontece com o NaOCl. A principal diferença entre ambos os biocidas que explica este resultado é que o  $\text{ClO}_2$  se manter como um gás dissolvido e não hidrolisa como o NaOCl.

As desinfecções em ambos os pontos de injeção de biocida foram estudadas em separado, no entanto, é importante perceber que existe uma relação entre elas. Visto que, se se assegurar uma boa desinfecção no primeiro ponto, no segundo ponto de injeção irá ser necessário um menor consumo de desinfetante químico. Sendo que, a primeira desinfecção serve para evitar a inoculação nos filtros gravimétricos, impedindo o crescimento microbiológico nestes, de modo a que não seja possível a contaminação microbiológica na torre de arrefecimento.

A desinfecção na tomada de água com dióxido de cloro não se verificou viável com os ensaios realizados, tendo em conta a contaminação microbiológica sentida nos filtros gravimétricos. Assim, a dosagem seria realizada com NaOCl e HCl com *set point's* a serem ajustados. Contudo, a deteção de irregularidades na injeção de NaOCl torna difícil assegurar uma desinfecção correta da água do rio Tejo, da tomada de água até aos filtros gravimétricos. Para tal, a injeção poderia ser realizada com base no caudal de água da PAR, estabelecendo uma concentração fixa que permitisse a chegada de cloro livre residual aos filtros gravimétricos com um valor igual a 0.20 ppm à saída das câmaras.

O regime testado que apresentou menos gastos com a diminuição significativa do potencial de corrosão nas torres de arrefecimento foi um cenário híbrido. Seria utilizado dióxido de cloro a 3.5 kg/h com 3 injeções diárias de 2 horas e, hipoclorito de sódio a 20 kg/h de cloro ativo com 1 injeção diária de 2 horas. O regulador de pH tem que ser utilizado antes, durante e após a injeção de hipoclorito de sódio até à injeção que se segue. Tomando como exemplo os horários das injeções na Tabela 5.1, a injeção de NaOCl é realizada, preferencialmente, no período de maior calor. Tendo em conta que o efeito de *stripping* sentido aquando o uso de dióxido de cloro é mais elevado quando comparado com o uso de hipoclorito de sódio.

Tabela 5.1 - Horário exemplo das injeções de biocida e de regulador de pH.

<b>Horário,</b>	09:00	11:00	15:00	17:00	21:00	03:00
<b>hh:mm</b>	11:00	15:00	17:00	21:00	23:00	05:00
<b>Produto</b>	ClO <sub>2</sub>		NaOCl		ClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>
<b>Químico</b>	HCl		HCl	HCl		

Devido à variabilidade de funcionamento e paragem dos grupos geradores, é necessário um cuidado acrescido relativo à água que se encontra estagnada nos filtros gravimétricos e à água na torre de arrefecimento que perde facilmente o residual de biocida. Logo, nos filtros gravimétricos é necessário a realização de uma injeção de hipoclorito de sódio aquando da paragem do grupo respetivo ao filtro gravimétrico, ou durante as contralavagens. Deste modo, ocorre uma mitigação de crescimento bacteriológico durante a paragem dos grupos. Relativamente à torre de arrefecimento, as desinfecções de 2 em 2 dias, deveram continuar a ser realizadas com hipoclorito de sódio. Visto que ocorre um decaimento mais acentuado do residual de biocida na bacia da torre de arrefecimento quando é utilizado dióxido de cloro.

Devido à elevada turbidez da água do rio Tejo, foi testado pela Nalco a possibilidade de adição de um coagulante na tomada de água. Isto iria possibilitar uma diminuição no consumo de biocida. A Nalco não conseguiu determinar a percentagem dessa diminuição. No entanto, para o regime escolhido, teria que ocorrer uma diminuição de pelo menos 6% com os custos de biocida, para que a adição de coagulante se tornasse rentável.

Independentemente dos resultados obtidos com o dióxido de cloro, é de salientar que este demonstrou ser um biocida menos corrosivo, quando comparado com o hipoclorito de sódio, tanto a nível dos ensaios de corrosão realizados, como a nível da diminuição do valor de Ryznar; e, auxiliou na redução da concentração de cloretos e ferro total na água de recirculação. Porém, o aparecimento de algas, uma contagem de *Legionella* positiva e a dificuldade em se obter resíduos elevados e que perdurem no circuito, torna impossível a eliminação por completo do NaOCl.

## 5.2. Trabalho Futuro

A legislação espanhola prevê um limite de turbidez na água para mitigar o crescimento de *Legionella*, pelo que, o uso de um coagulante ou a alteração da granulometria dos filtros gravimétricos têm que ser estudados, juntamente com a diminuição no consumo de biocida quer na tomada de água, quer nas torres de arrefecimento. Esta questão pode implicar, ainda, o uso exclusivo de dióxido de cloro na desinfecção da água de recirculação com a melhoria da turbidez da água de compensação.

É necessário contabilizar e comparar os efeitos de corrosão no circuito de refrigeração principal, causados por ambos os biocidas tratados na presente dissertação. Esta comparação irá permitir

uma otimização do uso de biocida na torre de arrefecimento e, permitir determinar qual o cenário ótimo de injeção de biocida. Para tal, é necessário realizar ensaios de corrosão aos materiais constituintes do circuito de refrigeração principal, inclusive ao betão utilizado na torre de arrefecimento. Estes ensaios deverão ser realizados preferencialmente no circuito em modo contínuo.

Os resultados do consumo de biocida realizados revelaram-se insuficientes, pelo que a realização exaustiva de ensaios poderá vir a auxiliar na otimização da dosagem de biocida na tomada de água. Esta otimização pode possibilitar a determinação de uma concentração variante consoante as características da água do rio, permitindo a diminuição de ocorrências de sobredosagens no sistema.

O cenário conclusivo que se obteve na presente dissertação é hipotético, resultando de um cruzamento de dados entre injeções de hipoclorito de sódio e dióxido de cloro, pelo que, necessita de ser otimizado.

## Referências Bibliográficas

---

- [1] EDP, “EDP.” [Online]. Available: <https://www.edp.pt/particulares/apoio-cliente/grupo-edp>. [Accessed: 27-Jan-2019].
- [2] I. Carvalho, “Avaliação Comparativa dos Efeitos na Qualidade do Ar,” Tese de Mestrado - Universidade de Aveiro, 2015.
- [3] Siemens, “Combined Heat and Power.” [Online]. Available: <https://new.siemens.com/global/en/products/energy/power-generation/power-plants/combined-heat-and-power.html>. [Accessed: 29-Jan-2019].
- [4] J. M. Beér, “High efficiency electric power generation: The environmental role,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, no. 2. pp. 107–134, 2007.
- [5] M. J. Brenhas and M. A. Dinis, “Vantagens do Ciclo Combinado a Gás Natural face a outras Tecnologias de Produção de Energia . Estudo de Caso : A Central da Tapada do Outeiro , Portugal,” pp. 22–39.
- [6] EDP Produção, “DECLARAÇÃO AMBIENTAL 2012 Central Termoelétrica do Ribatejo,” 2012.
- [7] Omie, “Mercado.” [Online]. Available: <http://www.omel.es/pt/inicio>. [Accessed: 08-Aug-2019].
- [8] USEPA - United States Environmental Protection Agency, “Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual,” *Office OF Water*, Apr-1999.
- [9] R. Andrade, “Aplicação do dióxido de cloro no tratamento de água para consumo humano,” Tese de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, 2010.
- [10] Scotmas Group, “ClO2 Advantages Over Other Oxidising Biocides.” [Online]. Available: <https://www.scotmas.com/chlorine-dioxide/clo2-advantages-over-other-oxidising->

- biocides.aspx. [Accessed: 30-Mar-2019].
- [11] O. Sharif, "Towards Identifying Disinfectants and Quantifying Disinfectant Levels in Water," McMaster University, 2017.
- [12] J. M. Steininger, *PPM or ORP: Which Should Be Used?*, no. November. 1985.
- [13] Instituto Português da Qualidade, "Prevenção e controlo de Legionella nos Sistemas de Água," 2018.
- [14] Serviço Nacional de Saúde, "Doença dos Legionários." [Online]. Available: <https://www.dgs.pt/doenca-dos-legionarios/informacao-para-profissionais1/microbiologia.aspx>. [Accessed: 15-Feb-2019].
- [15] RTP Notícias, "Vítimas da Legionella em Vila Franca de Xira ouvidas pela PJ um ano depois," 2015. [Online]. Available: [https://www.rtp.pt/noticias/pais/vitimas-da-legionella-em-vila-franca-de-xira-ouvidas-pela-pj-um-ano-depois\\_es866272](https://www.rtp.pt/noticias/pais/vitimas-da-legionella-em-vila-franca-de-xira-ouvidas-pela-pj-um-ano-depois_es866272). [Accessed: 18-Mar-2019].
- [16] D. van der Kooij, G. L. Bakker, R. Italiaander, H. R. Veenendaal, and B. A. Wullings, "Biofilm Composition and Threshold Concentration for Growth of Legionella pneumophila on Surfaces Exposed to Flowing Warm Tap Water without Disinfectant," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 83, no. 5, pp. 1–16, 2017.
- [17] Espanha, *Real Decreto nº865*. 2003.
- [18] Delta Cooling Towers, "How to prevent Legionnaires' disease in cooling towers?," 2017. [Online]. Available: <https://deltacooling.com/resources/faqs/preventing-legionnaires-disease-in-cooling-towers>. [Accessed: 16-Feb-2019].
- [19] Centers of Disease Control and Prevention, "What Owners and Managers of Buildings and Healthcare Facilities Need to Know about the Growth and Spread of Legionella." [Online]. Available: <https://www.cdc.gov/legionella/wmp/overview/growth-and-spread.html>.
- [20] Davey ME and O'Toole GA, "Microbial Biofilms: from Ecology to Molecular Biology," *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 64, no. 4, pp. 847–867, 2000.
- [21] R. Scheneider, "Biofilmes Microbianos. Microbiologia em Foco," vol 1, pp. 4–12, 2007.
- [22] R. Nagabhushanam, *Fouling Organisms of the Indian Ocean*. Netherlands: A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield, 1997.
- [23] S. Durr and J. C. Thomason, "Biofouling," 2010. [Online]. Available: <https://books.google.pt/books?id=pERX3gKmFy4C&printsec=frontcover&dq=biofouling&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEWjNj7qY6c3kAhVKAWMBHcLYC2cQ6AEIKjAA#v=onepage&q=biofouling&f=true>. [Accessed: 18-Mar-2019].

- [24] LYTRON, "Prevention Corrosion in Cooling Towers." [Online]. Available: <https://www.lytron.com/product-support/resource.cfm?aid=1241>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [25] W. Harfst, "Corrosion Control in Cooling Tower Systems," 2018. [Online]. Available: <https://watertechnologyreport.wordpress.com/2018/01/16/corrosion-control-in-cooling-tower-systems/>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [26] Nace International, "Pitting Corrosion." [Online]. Available: <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/pitting-corrosion>. [Accessed: 10-Jun-2019].
- [27] P. Jjemba, W. Johnson, Z. Bukhari, and M. LeChevallier, "Occurrence and Control of Legionella in Recycled Water Systems," *Pathogens*, vol. 4, no. 3, pp. 470–502, 2015.
- [28] M. W. LeChevallier and K.-K. Au, "World Health Organization - Water Treatment and Pathogen Control: Process efficiency in achieving safe drinking-water," *World Heal. Organ.*, 2004.
- [29] World Health Organization, "Disinfectants and Disinfectant By-Products," *Environ. Heal. Criteria 216 Disinfect. Disinfect. BY-PRODUCTS*, 2000.
- [30] W. Weber, "Physicochemical Processes," New York: Wiley-Interscience, 1972, p. vol.5.
- [31] E. Pires, "Comparação dos Métodos de Análise utilizados para a determinação de cloro residual livre na água destinada ao consumo humano pelos analisadores Online, fotômetros portáteis e espectrofotômetros UV-Vis," Tese de Mestrado em Ciências Farmacêuticas - Universidade de Coimbra, 2016.
- [32] Indiana State Department of Health, "How to shock the pool (chlorinate to breakpoint)," pp. 1–9.
- [33] Organização Mundial de Saúde - Gabinete Regional para a Europa, "Desinfecção da água," 1996.
- [34] J. Świetlik, U. Raczyk-Stanisławiak, S. Biłozor, W. Ilecki, and J. Nawrocki, "Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO<sub>2</sub> on granular activated carbon," *Water Res.*, vol. 36, no. 9, pp. 2328–2336, 2002.
- [35] Scotmas Group, "Why is ClO<sub>2</sub> different to chlorine?" [Online]. Available: <https://www.scotmas.com/chlorine-dioxide/why-is-clo2-different-to-chlorine.aspx>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [36] "Sodium Hypochlorite." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/immunology-and-microbiology/sodium-hypochlorite>. [Accessed: 05-Apr-2019].

- [37] I. Ofori, S. Maddila, J. Lin, and S. B. Jonnalagadda, "Chlorine dioxide inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* in water: The kinetics and mechanism," *J. Water Process Eng.*, vol. 26, no. April, pp. 46–54, 2018.
- [38] Scotmas Group, "ClO<sub>2</sub> Advantages over other oxidising biocides." [Online]. Available: <https://www.scotmas.com/chlorine-dioxide/clo2-advantages-over-other-oxidising-biocides.aspx>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [39] S. M. Branco, "Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária," 2nd ed., São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1978, pp. 284–289.
- [40] Agência Portuguesa do Ambiente, *Licença Ambiental n.º 667/0.0/2017*. 2017.
- [41] Ministério do Ambiente. Lisboa, *Decreto lei nº52/2018*. 2018.
- [42] Espanha, *UNE 100030:2017 Prevenção e controlo da proliferação da Legionella em instalações*. 2017.
- [43] International Organization of Standardization, *Certificação Ambiental ISO 14001*. 2015.
- [44] "Emas." [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/environment/emas/index\\_en.htm](https://ec.europa.eu/environment/emas/index_en.htm). [Accessed: 05-Feb-2019].
- [45] T. M. L. Soeiro, "Avaliação de Risco de Operação em Armazém Robotizado," Tese de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [46] A. F. Barreira, "A Análise dos Modos de Falha e seus Efeitos aplicada a um processo do sector Bancário," Tese de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [47] Science Direct, "Hazard and Operability Study," 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/hazard-and-operability-study-process-safety>. [Accessed: 20-May-2019].
- [48] Canadian Centre for Occupational Health and safety, "Job Safety Analysis." [Online]. Available: <https://www.ccohsi.ca/oshanswers/hsprograms/job-haz.html>. [Accessed: 20-May-2019].
- [49] M. Sasiadek and W. Barbirecki, "Improving Reliability of Designed Technical Products Using FMEA," pp. 168–173, 2014.
- [50] J. A. B. de Macêdo, *Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas*. Belo Horizonte, 2005.
- [51] Á. Campos and C. Santos, "Determinação da dureza da água.," *Univ. do Porto Fac. Eng. - FEUP, Laboratório Ciências do Ambient. II (módulo Minas)*, 2014.
- [52] C. E. L. Pinto, "Agressividade e corrosividade de águas em terrenos cristalinos do Norte de Portugal," 2005.

- [53] H. C. Vasconcelos, B. M. Fernández-Pérez, S. González, R. M. Souto, and J. J. Santana, "Characterization of the corrosive action of mineral waters from thermal sources: A case study at Azores archipelago, Portugal," *Water (Switzerland)*, vol. 7, no. 7, pp. 3515–3530, 2015.
- [54] "TEST METHOD 5: Chapter 1 . Uniform Corrosion," 2000. [Online]. Available: [https://www.fs.fed.us/rm/fire/wfcs/tests/documents/stp\\_tm05.pdf](https://www.fs.fed.us/rm/fire/wfcs/tests/documents/stp_tm05.pdf). [Accessed: 03-Mar-2019].
- [55] Nace International, "Preparation , Installation , Analysis , and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations," 2005.
- [56] "Tábua de Marés." [Online]. Available: <https://tabuademares.com/pt/lisboa/vila-franca-de-xira>. [Accessed: 29-Aug-2019].
- [57] "Decreto-Lei nº 77/2006, de 30 de março - complementa a Diretiva Quadro da Água," *Diário da República*, 2006. [Online]. Available: <https://dre.pt/pesquisa/-/search/672144/details/maximized>.
- [58] R. A. R. Bezerra, B. Marques, F. B. de Almeida, W. M. S. Sampaio, P. Giongo, and A. M. da Silva, "Estudo de Variação de Turbidez do rio santa maria da vitória, entre os municípios de santa maria do jetibá e sant leopoldina estado do espírito santo," *Rev. Científica Univiçosa*, vol. 7, no. 1, pp. 565–570, 2015.
- [59] F. Vaezi, K. Naddafi, F. Karimi, and M. Alimohammadi, "Application of chlorine dioxide for secondary effluent polishing," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 97–101, 2004.
- [60] "Cooling and Refrigeration Cost Estimate." [Online]. Available: <http://www.matche.com/equipcost/Cooling.html>. [Accessed: 10-Sep-2019].
- [61] E. Programme, M. Building, and E. Sussex, "POWER-PLANT LIFE EXTENSION," vol. 13, no. 10, pp. 767–786, 1998.
- [62] Siemens Software, "How to conduct a failure modes and effects analysis," *A white Pap. issued by Siemens PLM Softw.*, 2016.



## Apêndice A – Cálculo do Tempo de Contacto do Biocida na PAR e Tempo de Recirculação nas Torre de Arrefecimento

Para o cálculo do **tempo de contacto** desde a tomada de água até à entrada dos filtros gravimétricos é considerado os seguintes parâmetros:

- Comprimento: 1500 m;
- Diâmetro: 0.82m;
- Caudal das PAS máximo por grupo em funcionamento: 650 m<sup>3</sup>/h.

O diâmetro da tubagem não é sempre constante; foi tido em conta o diâmetro máximo da tubagem; a alteração sofrida no diâmetro é apenas à entrada dos filtros gravimétricos, sendo que uma pequena parte do caudal da tomada de água, cerca de 70 m<sup>3</sup>/h, é encaminhado para outros fins. O caudal máximo de água de compensação permitido por grupo é de 650 m<sup>3</sup>/h, no entanto raramente é atingido.

O tempo de contacto é de 1.2 h como é verificável nos cálculos:

$$A_s = \pi \times \frac{0.82^2}{4} = 0.53 \text{ m}^2$$

$$v = \frac{650}{0.53} = 1230.82 \text{ m/h}$$

$$\text{Tempo de Contacto} = \frac{1500}{1230.82} = 1.2 \text{ h}$$

É de referir que nestes cálculos está apenas a ser considerado um grupo em funcionamento, com o caudal máximo de reposição. Este valor pode oscilar.

Para o cálculo do **tempo de recirculação** da torre de arrefecimento tem que se ter em conta dois cenários possíveis:

- 1) Em funcionamento:
  - Volume da bacia: 3000 m<sup>3</sup>;
  - Caudal PAC: 21 170 m<sup>3</sup>/h (2 PAC por grupo).

Caso se encontre apenas uma PAC em funcionamento o valor é de 8,5 min. Caso se encontrem as duas em funcionamento o tempo de recirculação toma o valor de 4.3 min.

$$\text{Tempo de recirculação} = \frac{3000}{21\ 170} = 0.14 \text{ h} = 8.5 \text{ min}$$

2) Em paragem:

- Caudal PCC: 100 m<sup>3</sup>/h (1 PCC por grupo).

O tempo de recirculação em paragem é calculado de forma análoga ao anterior, tomando o valor de 30 h.

## Apêndice B – Materiais de Construção Principais

Os materiais de construção constituintes do circuito de refrigeração principal e de doseamento químico desse circuito encontram-se na

Tabela B.1 - Materiais de construção do sistema de refrigeração principal

Equipamento		Materiais
<b>Torre de Arrefecimento</b>	PAC	316 st st SAF 22205
	Ventiladores	A2-70 A4-80 A4-80
	Betão	C30/C37
<b>Filtros Gravimétricos</b>	Pratos	S275JR
	Tubagem	ST 37.0 1.4539
	Cotovelos, juntas, etc	904L
<b>Condicionamento de HCl e NaOCl</b>	Tanques de NaOCl e HCl	HDPE
	Tubagens	PVC-U PVC-C ABS PP PE PVDF
	Bombas	PVC Cerâmica 316 SS 20Cb-3 alloy C22
<b>Tomada de Água</b>	Tubagens	ST 37.0 1.4539
<b>Condensador</b>	-	Titânio



## Apêndice C – Materiais e Métodos

### Análise Modal de Falhas e Efeitos

Os parâmetros de qualificação da gravidade [62], probabilidade de ocorrência e facilidade de detecção da falha encontram-se nas tabelas seguintes. É de notar que os parâmetros tidos em conta têm um erro associado, visto que é subjetiva a sua análise.

Tabela C.1 - Quantificação da gravidade da falha

<b>Escala</b>	<b>Significado</b>
1	Sem perigo
2	Muito Baixa – Pouco visível no sistema
3	Reduzida – Apenas parte do sistema é afetado; Fácil detecção
4-6	Moderada – Torna-se um inconveniente
7-8	Elevada – Perda de funções básicas
9-10	Muito Elevada – Perigoso; Produto/sistema torna-se inoperável

Tabela C.2 - Quantificação da probabilidade de ocorrência da falha

<b>Escala</b>	<b>Significado</b>
1	Inexistência de falhas documentadas no sistema ou em sistemas semelhantes
2-3	Baixa – Pouco falhas documentadas
4-6	Moderada – Ocorrência de falhas ocasionais
7-8	Elevada – Ocorrência repetida de falhas
9-10	Muito Elevada – Probabilidade de ocorrência quase certa
9-10	Muito Elevada – Perigoso; Produto/sistema torna-se inoperável

Tabela C.3 - Quantificação da facilidade de detecção de potenciais falhas

<b>Escala</b>	<b>Significado</b>
1	Falha é facilmente detetável
2	Falha é quase de certeza detetável através de testes
3	Probabilidade elevada de ser detetada em testes
4-6	Probabilidade moderada de ser detetada em testes
7-8	Probabilidade baixa de ser detetada em testes
9-10	Falha passa indetetável

### Análise Microbiológica com Recurso a *dip-slides*

Para as análises microbiológicas de quantificação de bactérias aeróbias totais, fungos e leveduras, foi utilizado o referencial da Figura C.1.

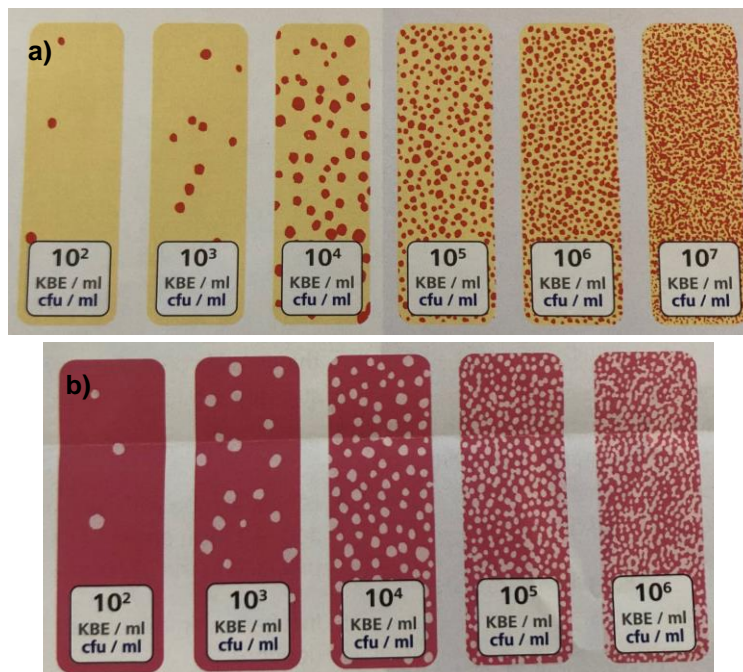


Figura C.1 - Referencial para contagem de a) bactérias aeróbias totais; b) leveduras e fungos

## Apêndice D – Desinfecção Bianual do Sistema

Na Tabela encontram-se parte dos valores utilizados no gráfico da Figura 4.4, estando os valores de rH compreendidos entre 530 e 810 mV

Tabela D.1 - Valores referentes à desinfecção bianual com NaOCl

<b>t, hh:mm</b>	<b>rH, mV ± 5%</b>	<b>t, hh:mm</b>	<b>rH, mV ± 5%</b>
05:57	530	07:38	782
06:03	586	07:43	782
06:08	618	07:48	786
06:13	654	07:54	790
06:18	678	07:59	790
06:23	690	08:04	794
06:28	702	08:10	794
06:34	718	08:15	798
06:39	726	08:20	802
06:44	730	08:25	802
06:50	738	08:30	802
06:55	746	08:35	806
07:00	750	08:41	806
07:06	758	08:46	810
07:11	762	08:51	810
07:16	766	08:57	810
07:22	770	09:02	810
07:27	774	09:07	814
07:32	778		



## Apêndice E – Decaimento do Residual do Biocida

Os dados recolhidos com o decaimento do residual de **dióxido de cloro** encontram-se na Tabela, tendo o ensaio decorrido ao longo de dois dias. Com exceção do rH, os restantes parâmetros foram analisados no laboratório. É ainda de notar que a leitura do rH é realizada no condensador, e apesar dos grupos geradores não se encontrarem em funcionamento, as PCC's continuam a fazer a recirculação da água na PAB.

Tabela E.1 - Resultados do ensaio do decaimento do residual de ClO<sub>2</sub>

<b>t,</b> <b>hh:mm</b>	<b>[ClO<sub>2</sub>]<sub>r</sub>, ppm</b> <b>± 0.09 ppm</b>	<b>σ, μS/cm</b> <b>± 7%</b>	<b>pH</b> <b>± 0.1</b>	<b>Turbidez NTU</b> <b>± 5%</b>	<b>T, °C</b> <b>± 0.1</b>	<b>rH, mV</b> <b>± 5%</b>	<b>BAT,</b> <b>ufc/ml</b>
Grupo Parado							
14:30	0.08	1078	8.08	41.1	21.4	277	10 <sup>4</sup>
14:40	Início da Injeção						
15:30	0.3	1080	8.04	40.1	21.2	639	10 <sup>3</sup>
15:40	Fim da Injeção						
16:30	0.16	1087	7.98	39.8	21.3	490	10 <sup>2</sup>
17:30	0.14	1088	8.02	40.0	20.7	422	10 <sup>3</sup>
09:00	0.12	1075	8.10	39.7	22.8	249	10 <sup>4</sup>
11:00	0.11	1090	7.99	43.2	22.6	236	10 <sup>4</sup>
13:00	0.08	1100	8.06	44.8	23.7	225	10 <sup>4</sup>
15:00	0.13	1115	8.03	43.3	24.7	216	10 <sup>4</sup>
17:00	0.08	1110	8.20	47.3	25.2	208	10 <sup>4</sup>

O decaimento do residual de **hipoclorito de sódio** foi estudado num período superior ao do decaimento com ClO<sub>2</sub>, devido à elevada concentração inicial após a injeção. Devido à impossibilidade de continuar com o decaimento ao fim de 2 dias, Tabela, foi realizado outro ensaio de decaimento quando se verificou valores de residual mais baixos entre as desinfecções, Tabela. Não houve possibilidade de se continuar com o ensaio por se ter atingido valores de residual de cloro livre perigosamente baixos.

Tabela E.2 - Resultados do ensaio do decaimento do residual de NaOCl

$t$ , hh:mm	$[Cl_2]_r$ , ppm $\pm 0.09$ ppm	$\sigma$ , $\mu S/cm$ $\pm 7\%$	pH $\pm 0.1$	Turbidez NTU $\pm 5\%$	$T$ , °C $\pm 0.1$	$rH$ , mV $\pm 5\%$	BAT, ufc/ml
Grupo Parado							
10:00	Início da injeção						
11:00	5.3	1940	7.15	82.7	23.1	638	0
12:00	7	1966	7.28	78.4	23.4	651	0
12:15	Fim da Injeção						
13:30	8.2	1980	7.34	70.6	23.4	675	0
14:30	7.5	1971	7.22	71.9	23.5	667	10
15:30	7.3	1979	7.34	72.9	23.5	663	0
16:30	7.4	1974	7.21	72.7	23.8	665	0
09:30	6.9	1967	7.23	59.0	24.4	681	0
10:30	6.8	1971	7.21	59.1	24.6	677	10
11:30	6.7	1972	7.03	57.0	25.1	674	10
13:30	6.6	1971	7.24	52.4	25.6	666	0
14:30	5.7	1967	7.20	51.4	25.5	664	0
15:30	5.8	1972	7.21	50.5	25.1	665	0
10:00	5.3	1964	7.07	39.0	25.7	678	0
11:00	5.3	1972	7.05	40.3	25.0	674	0

Tabela E.3 - Continuação do ensaio do decaimento do residual de NaOCl

$t$ , hh:mm	$[Cl_2]_r$ , ppm $\pm 0.09$ ppm	$\sigma$ , $\mu S/cm$ $\pm 7\%$	pH $\pm 0.1$	Turbidez NTU $\pm 5\%$	$T$ , °C $\pm 0.1$	$rH$ , mV $\pm 5\%$	BAT, ufc/ml
Grupo Parado							
09:00	0.42	1521	7.36	84.2	23.8	435	$10^2$
10:00	0.30	1518	7.26	78.7	24.3	456	$10^2$
11:00	0.21	1508	7.09	84.1	23.9	393	$10^2$

## Apêndice F – Ensaio de *Stripping*

Os valores apresentados na Tabela F.2 são valores médios de 3 experiências para cada conjunto de parâmetros. As percas em % associadas ao conjunto de características utilizados também se encontram apresentados.

Tabela F.2 - Valores Médios do Ensaio de *Stripping*

Caudal, l/h Tempo, min	Cloro Ativo				Dióxido de Cloro				Biocida Residual, ppm
	1.25ppm	5ppm	1.25ppm	5ppm	1.25ppm	5ppm	1.25ppm	5ppm	
	150		300		150		300		
1	1	4.4	0.93	3.4	0.78	3	0.5	2.9	
2	0.95	4.1	0.92	3.4	0.74	2.9	0.43	2.6	
3	0.85	3.4	0.9	3.4	0.74	2.8	0.35	2.5	
4	0.96	3.4	0.89	3.3	0.65	2.7	0.35	2.5	
5	0.81	3.3	0.82	3.3	0.63	2.6	0.32	2.4	
6	0.82	3.2	0.8	3.4	0.6	2.5	0.26	1.9	
7	0.8	2.7	0.75	3.3	0.56	2.5	0.25	1.73	
15	0.7	2.6	0.66	3.2	0.38	1.9	0.15	0.93	
30	0.57	2.5	0.55	3	0.26	0.95	0.03	0.3	
<b>Percas de Residual, %</b>	<b>54</b>	<b>50</b>	<b>56</b>	<b>40</b>	<b>79</b>	<b>81</b>	<b>98</b>	<b>94</b>	



## Apêndice G – Avaliação Económica

(Por motivos de confidencialidade os dados deste apêndice foram omitidos. Acesso a terceiros apenas com a permissão prévia da empresa)