UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

KENJI NISHIDA

CAMPO ELETROMAGNÉTICO PULSADO COMO ESTRATÉGIA DE MITIGAÇÃO DA INFESTAÇÃO DE LIMNOPERNA FORTUNEI EM USINAS HIDRELÉTRICAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da UNIFEI como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica

Área de Concentração: Automação e Sistemas Elétricos Industriais.

Orientador: Prof. Tales Cleber Pimenta, PhD Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Barreira Martinez

> Abril de 2021 Itajubá – MG

"O período de maior ganho em conhecimento e experiência, é o período mais difícil da vida de alguém."

Dalai Lama.

Agradecimentos

À minha filha M.Sc. Erica.

Ao meu orientador.

Ao meu co-orientador.

À Universidade Federal de Itajubá.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da aplicação do campo eletromagnético pulsado na precipitação assistida do carbonato de cálcio, para diminuir a oferta de cálcio dissolvido na água, como uma estratégia inovadora para prevenir e controlar a infestação do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) em usinas hidrelétricas. Entretanto, pode-se encontrar também aplicações de campo eletromagnético pulsado para evitar o acúmulo de calcário em tubulações e trocadores de calor, para abrandamento de água dura.

Com uma análise dos parâmetros reais da água de rio pode-se comprovar que a condutividade elétrica pode ser utilizada como uma abordagem indireta para monitorar o nível de concentração de carbonato de cálcio, e manter a quantidade de íons de cálcio dissolvido baixa para minimizar os problemas ambientais e econômicos causados pelo mexilhão dourado.

Para obter a precipitação assistida do carbonato de cálcio resultante da força magnética agindo sobre os íons de cálcio, bicarbonato e carbonato dissolvidos na água, aplicou-se um campo eletromagnético pulsado a 90 graus da direção de deslocamento da água dentro de uma tubulação de plástico, combinado com um repentino aumento da velocidade de deslocamento.

A escolha correta dos procedimentos e da forma de conduzir os ensaios para validar o conceito desse trabalho, se mostra imprescindível para que não resulte em baixa repetibilidade e reprodutibilidade nos estudos realizados.

Palavras-chaves: campo eletromagnético, água dura, *Limnoperna fortunei*, carbonato de cálcio.

Abstract

This work aims to evaluate the efficiency of the application of the pulsed electromagnetic field in the assisted precipitation of calcium carbonate, to decrease the supply of dissolved calcium in the water, as an innovative strategy to prevent and control the infestation of the golden mussel (*Limnoperna fortunei*) in hydroelectric plants. However, pulsed electromagnetic field applications can also be found to prevent scale build-up in pipes and heat exchangers, for reducing of hard water.

With an analysis of the actual river water parameters, it can be seen that electrical conductivity can be used as an indirect approach to monitor the level of calcium carbonate concentration, and keep the amount of dissolved calcium ions low to minimize environmental and economic problems caused by the golden mussel.

To obtain the assisted precipitation of the calcium carbonate resulting from the magnetic force acting on the calcium, bicarbonate and carbonates ions dissolved in the water, a pulsed electromagnetic field was applied at 90 degrees of the direction of water displacement inside a plastic pipe, combined with a sudden increase in travel speed.

The correct choice of procedures and the way to conduct the tests to validate the concept of this work, is essential to ensure that it does not result in low repeatability and reproducibility in the studies carried out.

Keywords: electromagnetic field, hard water, Limnoperna fortunei, calcium carbonate.

Lista de Figuras

Fig. 1 - Limpeza manual das grades da tomada de água dos geradores da usina hidrelétrica de Igarapava/SP. A caçamba apresenta o volume de descarte de mexilhões retirados no processo de limpeza. Fonte: [4]
Fig. 2 – Quadro de equações de equilíbrio na precipitação de carbonato de carbono em uma solução aquosa [8], pela carbonatação a reação do CO_2 e H ₂ O produz o ácido carbônico e a precipitação do carbonato de cálcio na reação do Ca ²⁺ e CO ₃ ²⁻ . Fonte: Autor
Fig. 3 – Gráfico da alcalinidade em função do pH, a concentração do carbonato aumenta com o aumento do pH. Quando a precipitação do carbonato de cálcio começa, o carbonato é retirado da solução e o pH da solução diminui. Fonte: Adaptado de [6]
Fig. 4 - Mexilhão-dourado adulto, de coloração dourada e contorno triangular podendo chegar a 40 mm de comprimento. Destaque da morfologia externa do mexilhão, U - umbo ou vértice da concha, C- angulação longitudinal na lateral da concha (carena umbonal) e T - topo arredondado. Fonte: [1]
Fig. 5 - Ciclo de vida do mexilhão dourado. A - mórula ciliada, B C D E - trocóforas, F - larva, G H - véliger, I - pedivéliger e J - pós-larva. Fonte: [1]21
Fig. 6 – Vista lateral de um adulto de <i>Limnoperna fortunei</i> , em detalhe os fios de bisso que são estruturas de proteínas que dão meios para se fixarem em qualquer substrato duro. Fonte: [4]
Fig. 7 - Incrustação de adultos de mexilhão dourado das grades de tomada de água da usina geradora de Igarapava e Obstrução da tubulação de água do sistema de resfriamento da usina geradora de Salto Caxias. Fonte: [4]
Fig. 8 - Oclusão da tubulação de água bruta do sistema de resfriamento por adultos de mexilhões dourado e grade de tomada de água incrustada por indivíduos adultos de mexilhão dourado na usina geradora de Salto Caxias. Fonte: [4]
Fig. 9 - Incrustação inorgânica de cristais de carbonato de cálcio CaCO ₃ devido ao uso de água dura em tubo sujeito a aquecimento acima de 85 graus. Fonte: Autor
Fig. 10 – Direção da força magnética perpendicular a direção do campo magnético pulsante e a direção do vetor velocidade dos íons na água conforme a regra da mão esquerda da força de Lorentz. Fonte: Autor
Fig. 11 - Vista de corte do indutor do gerador de PEMF, mostra o caminho percorrido pelo campo magnético, a direção e sentido da força magnética e da velocidade dos íons circulando pela tubulação, assim como o sentido da corrente elétrica no indutor. Fonte: Autor

Fig. 12 – Representação da aplicação de um campo magnético perpendicular ao deslocamento dos íons de cálcio e de bicarbonato na tubulação, resultando na reação que produz o carbonato de cálcio. Fonte: Adaptado de [39]31
Fig. 13 – Imagem obtida através de microscópio eletrônico dos cristais de CaCO ₃ com 32% de precipitação. Fonte: [10]
Fig. 14 - Imagem obtida através de microscópio eletrônico dos cristais de CaCO ₃ com 43% de precipitação, indicando que o aumento da energia no PEMF aumenta a precipitação. Fonte: [10]
Fig. 15 - Diagrama esquemático da instalação experimental para fazer a prova de conceito em um circuito fechado de circulação de água com a exposição contínua ao PEMF. Fonte: Autor.
Fig. 16 - Instrumentos de medida utilizados para monitorar os ensaios da instalação experimental. A-osciloscópio, B-gerador de sinais. Fonte: Autor
Fig. 17 - A-medidor de Condutividade, B-indutor gerador de PEMF, C-módulo de estágio de potência, D-rotâmetro. Fonte: Autor
Fig. 18 - Circuito eletrônico do estágio de potência para alimentar o gerador de PEMF, utilizando o sinal com o trem de pulsos do gerador de onda quadrada. Fonte: Autor
Fig. 19 - Medidores com os sensores mergulhados na solução e instalados na lateral interna do reservatório. A-medidor de pH, B-medidor de condutividade. Fonte: Autor40
Fig. 20 - Instalação experimental. A-bomba centrífuga, B-reservatório, C-rotâmetro, D- módulo do estágio de potência, E-gerador de PEMF, F-válvula esfera, G-tubulação PVC de ½ polegada, H-medidores de condutividade, temperatura e pH. Fonte: Autor

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Classificação da dureza da água, que é relacionada com a concentração dos íons de cálcio e magnésio. Fonte [11]16
Tabela 5.1 - Estatística da Qualidade da Água de Rio, em busca do Fator K de correlação da condutividade com a dureza da água, onde P1,P2,P3,P4 são postos de coleta ao longo do rio e os valores em destaque indicam as médias desprezadas devido ao seu alto índice de dispersão nas medidas. Fonte: Adaptado de [42]
Tabela 5.2 - Teores Médios da Composição Química da Água, para avaliar a estabilidade da correlação da condutividade com a dureza da água devido a variação na constituição da água do rio em períodos de seca e chuva. Fonte: Adaptado de [42]
Tabela 6.1 - Parâmetros configuráveis na instalação experimental para permitir a busca domelhor desempenho na precipitação dos cristais. Fonte: Autor
Tabela 6.2 - Valores medidos da condutividade da solução no ensaio com água potável, os feitos do PEMF na condutividade são realçados na cor amarela, em verde são os valores que foram calculados pela planilha. Fonte: Autor
Tabela 6.3 – Compostos químicos selecionados considerando o valor da sua solubilidade em água, com alta capacidade de fornecer íons quando dissolvidos na solução. Fonte: Adaptado de [47]
Tabela 6.4 - Valores medidos da condutividade da solução no ensaio com íons adicionados na água potável, os feitos do PEMF na condutividade são realçados na cor amarela, em verde são os valores que foram calculados pela planilha. Fonte: Autor
Tabela 6.5 - Valores medidos da condutividade da solução no ensaio com água dura, os feitos do PEMF na condutividade são realçados na cor amarela, em verde são os valores que foram calculados pela planilha. Fonte: Autor

Lista de símbolos

Símbolo	Significado
%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
μ	Média
μm	10 ⁻⁶ .metros
µS/cm	10 ⁻⁶ .Siemens por centímetro
А	Ampere
CE	Condutividade Elétrica
DC	Direct Current – Corrente Contínua
EDTA	Ethylenediamine Tetraacetic Acid - Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
IA	Image Analysis – Análise de Imagens
KHz	10 ³ .Hertz
KJ/mol	10 ³ .Joule por mol
LPM	Litros por minuto
mg/l	10 ⁻³ .gramas por litro
mH	10 ⁻³ .Henry
PEMF	Pulsed Electromagnetic Field - Campo Eletromagnético Pulsado
PVC	Policloreto de Vinila
ppm	Partes por milhão
pН	Potencial de Hidrogênio
SEM	Scanning Electron Microscope – Microscópio Eletrônico de Varredura
V	Volts
VDC	Volts - tensão contínua
VPP	Tensão de pico a pico
VRMS	Tensão eficaz
W	Watts
Δ	Variação
σ	Desvio padrão

Sumário

1	Introdução	.12
	1.1 Objetivos e motivação	.12
	1.2 Organização da dissertação	.13
	1.2.1 Patente	.13
	1.3 Considerações gerais.	.13
	1.3.1 Polimorfismo	.13
	1.3.2 Carbonato de cálcio	.14
	1.3.2.1 Aragonita	.14
	1.3.2.2 Calcita	.14
	1.3.2.3 Vaterita	.15
	1.3.3 Ácido carbônico.	.15
	1.3.4 Bicarbonato de cálcio	.15
	1.3.5 Medida da dureza da água	.16
	1.3.6 Nucleação primária homogênea	.16
	1.3.7 Biomineralização	.16
	1.3.8 Nácar	.17
	1.3.9 Matriz orgânica	.17
	1.3.10 Energia livre de Gibbs	.17
	1.3.11 Supersaturação	.17
	1.3.12 Condutância específica [µS/cm]	.17
	1.3.13 Condutimetria direta	.17
	1.3.14 A força de Lorentz	.18
	1.3.15 A lei de Gauss	.18
	1.3.16 A lei de Gauss para o magnetismo	.18
	1.3.17 A lei de Faraday	.18
	1.3.18 A lei de Ampère.	.19
2	A infestação do mexilhão dourado	.20
	2.1 Introdução	.20
	2.2 O ciclo de vida	.21
	2.3 A invasão	.22
	2.4 A invasão em usinas hidrelétricas e o impacto econômico	.22
	2.5 A estratégia de mitigação	.23
	2.6 A prevenção e controle no sistema de resfriamento da usina	.24
	2.7 Conclusão	.25
3	O problema da água dura	.26
	3.1 Introdução	.26
	3.2 Incrustação inorgânica	.26
	3.3 Redução da dureza da água	.27
	3.4 Troca iônica	.27
	3.5 Precipitação química	.28
	3.6 Conclusão	.28
4	O PEMF no abrandamento da água dura	.29
	4.1 Introdução	.29

	4.2	Precipitação assistida de CaCO3	.32
	4.3	Conclusão	.33
5	Cor	nfiguração da instalação experimental	.34
	5.1	Introdução	.34
	5.2	Estudo estatístico da análise da água do rio	.34
	5.3	A configuração mecânica	.36
	5.4	A configuração eletrônica	.37
	5.4	1 O estágio de potência	.38
	5.4	2 O medidor de condutividade elétrica	.39
	5.4	3 O medidor de potencial de hidrogênio	.39
	5.5	Conclusão	.40
6	Res	ultados e discussões	.41
	6.1	Introdução	.41
	6.2	A instalação	.41
	6.3	Ensaio com água potável	.43
	6.4	Ensaio com água potável com íons adicionados	.44
	6.5	Ensaio com água dura	.45
	6.6	Conclusão	.46
7	Cor	nclusões	.48
	7.1	Introdução	.48
	7.2	Sugestões para trabalhos futuros	.48
R	eferênc	zias Bibliográficas	.50

Capítulo 1

1 Introdução

Embora a remoção física de mexilhões de pontos críticos de sistemas de refrigeração em usinas hidrelétricas tenha se mostrado possível, como mostra a Fig. 1, os mexilhões removidos têm pouca ou nenhuma utilidade econômica. Além disso, seu acúmulo em aterros sanitários pode causar impactos ambientais como a contaminação do lençol freático devido aos seus elementos de decomposição [1]. Estudos realizados com resíduos de mexilhão demonstraram que sua utilização para correção de pH, fertilização do solo [2] e nutrição animal [3] não são viáveis, devido à presença de metais tóxicos.



Fig. 1 - Limpeza manual das grades da tomada de água dos geradores da usina hidrelétrica de Igarapava/SP. A caçamba apresenta o volume de descarte de mexilhões retirados no processo de limpeza. Fonte: [4]

1.1 Objetivos e motivação

A bio-incrustação de mexilhão dourado na usina hidrelétrica pode causar um grande impacto econômico devido a necessidade de interrupção periódica da geração de energia para um trabalho de limpeza manual, além disso, o material retirado pode se tornar uma fonte de contaminação do meio ambiente.

Esta dissertação descreve uma abordagem para desenvolver uma tecnologia para a precipitação assistida de cristais de carbonato de cálcio utilizando a técnica do PEMF (Campo

Eletromagnético Pulsado) para diminuir a quantidade de íons de cálcio na água como método de prevenção e controle do mexilhão dourado.

Este estudo visa pesquisar quais são as grandezas físicas e químicas mais relevantes para o processo e qual método de geração de campo eletromagnético poderá ter maior sucesso em promover supersaturação necessária para dar início ao processo de nucleação para a precipitação assistida dos cristais de carbonato de cálcio.

Essa tecnologia poderá se tornar uma estratégia atraente para controlar a infestação do mexilhão dourado, por ser segura, limpa e de baixo custo.

1.2 Organização da dissertação

Este trabalho está organizado da seguinte forma. Capítulo 2 aborda o mexilhão dourado e a estratégia de mitigação. Capítulo 3 o problema da água dura e da incrustação inorgânica. Capítulo 4 o uso do PEMF no abrandamento da água dura, Capítulo 5 descreve a implementação do experimento, Capítulo 6 os resultados e as discussões. Capítulo 7 apresenta as conclusões.

1.2.1 Patente

Um processo de pedido de patente está sendo encaminhado ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial na modalidade de patente de modelo de utilidade, um objeto de uso prático, suscetível de aplicação industrial, que apresenta nova forma, envolvendo ato inventivo, que resulta em melhoria funcional no seu uso.

1.3 Considerações gerais

Alguns termos e conceitos básicos são apresentados abordando o carbonato de cálcio com abrangência e interação com outras disciplinas como a engenharia, biologia e geologia.

1.3.1 Polimorfismo

O polimorfismo é a capacidade de uma mesma molécula cristalizar-se em dois ou mais tipos de estruturas cristalinas diferentes em função das barreiras cinéticas e termodinâmicas a que estão submetidas, podendo apresentar diferentes características químicas. [5, 6]

1.3.2 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio CaCO₃ é um sal inorgânico, eletrólito forte, sólido branco, com baixa solubilidade, característica alcalina e muito comum na natureza, sendo encontrado em conchas, recifes de corais, cascas de ovos, carapaças de seres marinhos, no calcário e no mármore. Na presença de água e adição de dióxido de carbono CO₂, o carbonato de cálcio pode se dissolver, a Fig. 2 mostra o equilíbrio dessa dissolução. [5, 7, 8]

$$CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \Rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2 HCO_{3}(aq)$$
(1.1)

Com uma disposição lenta e contínua, com o passar do tempo, o gás carbônico CO₂ pode se desprender com essa reação:

$$Ca^{2+}(aq) + 2 HCO_{3}(aq) \Rightarrow CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$
(1.2)

E quando aquecido, resulta em cal e gás carbônico: $H_f^0 CaCO_{3(s)} = -1207 \text{ KJ/mol}$

 $CaCO_{3(s)} \Rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (calcinação) \qquad [7] \qquad (1.3)$



Fig. 2 – Quadro de equações de equilíbrio na precipitação de carbonato de carbono em uma solução aquosa [8], pela carbonatação a reação do CO₂ e H₂O produz o ácido carbônico e a precipitação do carbonato de cálcio na reação do Ca²⁺ e CO₃²⁻. Fonte: Autor

1.3.2.1 Aragonita

É uma das três estruturas mais relevantes do polimorfo cristalino anidro do carbonato de cálcio CaCO₃, cristal com formato de agulha. Apresenta esta forma dominante quando precipitado em soluções aquosas a temperaturas próximas a da ebulição da água, com a tendência de formar conjuntos sólidos e entrelaçados. Existe uma propensão desta forma quando ocorre a biomineralização na natureza. [8, 9]

1.3.2.2 Calcita

É a forma mais comum e mais estável em meio aquoso do carbonato de cálcio, cristal com formato de cubo, encontrado em rochas sedimentares de calcário. A presença de íons de magnésio pode dificultar a sua formação. [9]

1.3.2.3 Vaterita

Polimorfo metaestável, cristal com formato esférico, é a primeira espécie formada em soluções aquosas sob as condições de precipitação espontânea, menos estável e mais rara das estruturas do carbonato de cálcio. [9]

1.3.3 Ácido carbônico

O H₂CO₃ é um ácido com baixo grau de ionização, o bicarbonato de cálcio HCO_3^- é formado no meio ambiente a partir de água e o dióxido de carbono CO₂ é obtido no estado sólido ou gasoso, através da ação da água que passa pelas rochas, resultando no ácido carbônico [7]:

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

$$[7]$$

$$(1.4)$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \Leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_{3}(aq)$$
(1.5)

A Fig. 3 mostra as diferentes formas de carbono, em diferentes níveis de potencial de hidrogênio pH, que é do ácido carbônico até o carbonato.





1.3.4 Bicarbonato de cálcio

O bicarbonato de cálcio $Ca(HCO_3)_2$ é um sal de caráter básico. Essa é a forma que o cálcio é mais encontrado dissolvido na água por ser mais solúvel do que o carbonato de cálcio CaCO₃. A sua reação com ácido carbônico resulta na produção do bicarbonato de cálcio:

$$CaCO_{3(s)} + H_2CO_{3(aq)} \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_{2(aq)}$$
[7] (1.6)

Aquecendo acima de 80°C, ocorre a reação inversa e temos a aragonita:

 $Ca(HCO_3)_{2(aq)} \Leftrightarrow CaCO_{3(s)} + CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$ [8] (1.7)

A ação lenta da água no solo, acaba dissolvendo a rocha calcária em íons:

$$\mathbf{H}^{+} + \mathbf{CaCO_3} \rightleftharpoons \mathbf{HCO_3}^{-} + \mathbf{Ca^{2+}}$$
(1.8)

1.3.5 Medida da dureza da água

Está relacionada com a quantidade de íons de cálcio e de magnésio dissolvidos na água, é uma grandeza expressa em mg/l de carbonato de cálcio CaCO₃ [10]. A medida da dureza normalmente é feita por espectrofotometria ou pelo método de titulação complexométrica direta com Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético EDTA. A Tabela 1.1 apresenta a classificação da dureza da água. [7]

Tabela 1.1 – Classificação da dureza da água, que é relacionada com a concentração dos íons de cálcio e magnésio. Fonte [11]

Dureza	Concentração de CaCO ₃ [mg/l]
Branda	Até 50
Pouco dura	Entre 50 e 100
Dura	Entre 100 e 200
Muito dura	Acima de 200

1.3.6 Nucleação primária homogênea

A nucleação numa solução é um processo físico de reorganização que provoca uma mudança de estado da fase aquosa para a sólida. Os íons, átomos ou moléculas se rearranjam em torno de uma semente da mesma substância, com um padrão característico conhecido como núcleo. O crescimento da sua área superficial é numa taxa exponencial até a solução se estabilizar, este processo dá início a formação de um cristal [12, 6].

1.3.7 Biomineralização

É um processo presente na maioria dos seres vivos como na formação de ossos, dentes, carapaças de crustáceos, conchas e moluscos. É uma reação química induzida através de uma enzima produzida por uma atividade microbiana com íons de cálcio Ca²⁺, resultando na precipitação de diferentes polimorfos anidros de carbonato de cálcio, em função da origem do cálcio, período de incubação e atividades metabólicas referentes à espécie. Consiste na produção de compostos minerais em ambiente celular para fins estruturais e de armazenamento iônico. [8, 13]

1.3.8 Nácar

É um material composto que exerce uma função estrutural nos exosqueletos dos moluscos, formado pela matriz orgânica e o carbonato de cálcio CaCO₃ na estrutura cristalina de aragonita [14].

1.3.9 Matriz orgânica

É uma superfície de membranas compostas por proteínas e atua como uma rede sobre o qual a aragonita é cristalizada, ocorrendo assim a nucleação. Por meio dessas pontes minerais é que as camadas sucessivas do nácar seguem a orientação cristais das camadas anteriores, forma-se uma estrutura sólida e resistente de substâncias policristalinas [15, 16], e pode afetar, também, as propriedades osteoindutoras da aragonita.

1.3.10 Energia livre de Gibbs

É uma grandeza da termodinâmica ΔG , que relaciona a variação de energia ΔH , com a variação da desorganização dos átomos ΔS e a temperatura T, é uma medida quantitativa da estabilidade e prevê se a reação química será espontânea. [17]

1.3.11 Supersaturação

É um estado temporário da solução iônica onde o soluto está em excesso, isto é, concentração maior do que a condição de equilíbrio. Criado por meio de uma reação físicoquímica, devido a variação da temperatura, pressão, pH e influência de agitações ou evaporação, representa a força motriz do processo da cristalização. [18, 6]

1.3.12 Condutância específica [µS/cm]

É a denominação para a condutividade elétrica de uma solução de eletrólitos, mede a capacidade da solução de conduzir corrente elétrica e depende diretamente da sua concentração. [19]

1.3.13 Condutimetria direta

É uma forma de análise do teor em substâncias iônicas dissolvidas, se baseia na medida da condutividade elétrica de uma solução de eletrólitos. [19]

1.3.14 A força de Lorentz

É a somatória das forças exercidas numa partícula carregada em movimento, submetida a um campo magnético. A força é nula quando a direção da velocidade é paralela ao campo magnético.

$$Fm = q. \vec{v} x B$$

 $Fm = |q|. v. B. sen \theta$ (1.9)

Onde F_m é a intensidade da força magnética, |q| módulo da carga elétrica em movimento, v é a velocidade da carga elétrica, B é campo magnético, e θ é o ângulo entre o vetor velocidade da carga elétrica e o vetor campo elétrico. [20]

1.3.15 A lei de Gauss

Esta lei estabelece que o fluxo do campo elétrico que sai de um volume (superfície) é diretamente proporcional a carga contida nele.

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\varepsilon \rho} \tag{1.10}$$

Onde ∇ . é o operador divergência, E é o campo elétrico, ρ é a densidade da carga e εo é a constante elétrica. [21]

1.3.16 A lei de Gauss para o magnetismo

O campo magnético é um campo solenoidal. Não existe polo magnético isolado ou monopolo na natureza.

$$\nabla B = 0 \tag{1.11}$$

Onde ∇ . é o operador divergência e *B* é o campo magnético. [22]

1.3.17 A lei de Faraday

A força eletromotriz induzida numa espira é igual a variação do fluxo do campo magnético dentro dessa espira.

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \tag{1.12}$$

Onde $\nabla \times \dot{e}$ o operador rotacional, $E \dot{e}$ o campo elétrico, $\frac{\partial}{\partial t}$ \dot{e} a derivada parcial em função do tempo, $B \dot{e}$ o campo magnético. [23]

1.3.18 A lei de Ampère

O campo magnético em um condutor, é proporcional a intensidade de corrente elétrica que flui através desse condutor.

$$\nabla \times B = \mu o J + \mu o \varepsilon o \frac{\partial E}{\partial t}$$
(1.13)

Onde $\nabla \times \dot{e}$ o operador rotacional, B é o campo magnético, μo é a constante magnética, J é a densidade de corrente, εo é a constante elétrica, E é o campo elétrico, $\frac{\partial}{\partial t}$ é a derivada parcial em função do tempo (corrente de deslocamento). [24]

Capítulo 2

2 A infestação do mexilhão dourado

A espécie é nativa dos rios do sudoeste asiático, o início da infestação na América do Sul começou a três décadas na bacia do rio da Prata, foram trazidos nos tanques de lastro dos navios que chegaram para carregar nos portos da região. [25]. A Organização Marítima Internacional já estabeleceu diretrizes voluntárias para o controle e gerenciamento da água de lastro de navios, a fim de minimizar a propagação de microrganismos e patógenos [26].

2.1 Introdução

O *Limnoperna fortunei* [27] é popularmente conhecido como mexilhão dourado devido à sua coloração dourada. É um macro invertebrado coletor-filtro da família *Mytilidae*, um molusco bivalve de água doce que possui morfologia externa heteromiária. A Fig. 4 mostra um indivíduo de *Limnoperna fortunei* adulto. O mexilhão dourado destaca-se de outras espécies exóticas invasoras como o mexilhão zebra e o mexilhão guaga, pela ausência do septo, estrutura interna típica da região umbonal da concha [1].



Fig. 4 - Mexilhão-dourado adulto, de coloração dourada e contorno triangular podendo chegar a 40 mm de comprimento. Destaque da morfologia externa do mexilhão, U - umbo ou vértice da concha, C-angulação longitudinal na lateral da concha (carena umbonal) e T - topo arredondado. Fonte: [1]

2.2 O ciclo de vida

Os indivíduos de *Limnoperna fortunei* atingem a maturidade sexual com tamanho de 5 mm e podem chegar a 40 mm, são considerados uma praga devido a sua facilidade de se reproduzir e a sua eficiência em se aderir a qualquer substrato sólido [28]. A Fig. 5 mostra o ciclo de vida do mexilhão dourado.

Apresenta reprodução externa relativamente contínua e marcada por picos sazonais na primavera e no final do verão, com produção de larvas durante 6 a 10 meses ao longo do ano [26]. Mas o início do ciclo reprodutivo está relacionado ao aumento da condutividade, alcalinidade e concentrações de sulfato da água, entre outros fatores [1].

O mexilhão pode nadar durante a fase larval planctônica (100-130 μ m), o que facilita a sua dispersão no plâncton. Na fase bentônica vivem no fundo dos ambientes aquáticos, onde ocorre o processo de assentamento e recrutamento do substrato. A veliconcha envolve todo o corpo quando veliger, como mostra as imagens G e H da Fig. 5, na qual o mexilhão inicia uma secreção de fios (bisso), através da glândula bisogênica do pé, o que permite sua adesão a qualquer substrato, como indicado na Fig. 6. [1]



Fig. 5 - Ciclo de vida do mexilhão dourado. A - mórula ciliada, B C D E - trocóforas, F - larva, G H - véliger, I - pedivéliger e J - pós-larva. Fonte: [1]



Fig. 6 – Vista lateral de um adulto de *Limnoperna fortunei*, em detalhe os fios de bisso que são estruturas de proteínas que dão meios para se fixarem em qualquer substrato duro. Fonte: [4]

2.3 A invasão

O mexilhão dourado se espalha para o norte da América do Sul através dos rios Paraná, Uruguai e Paraguai, nas regiões sul e sudeste do Brasil. A grande complexidade climática da região justifica os picos de abundância das larvas, assim como os níveis de oxigênio durante o verão, e os níveis de temperatura, fósforo e nitrogênio durante o inverno [29].

Após três décadas de bioinvasão, as maiores infestações larvais estão concentradas no rio da Prata, seguido pelo rio Paraguai, enquanto a menor abundância de larvas foi associada ao rio Paraná [30]. A expansão crescente para as regiões norte, noroeste e nordeste tende a continuar sendo que o mexilhão já foi relatado na região sudeste do rio São Francisco [31].

2.4 A invasão em usinas hidrelétricas e o impacto econômico

A invasão do mexilhão dourado em usinas hidrelétricas se inicia nas águas do reservatório, pela estação de abastecimento de água da usina, espalhando para os sistemas por ela abastecidos. São afetadas as estruturas de captação e grades de tomada de água, comportas, válvulas, sistemas de proteção e serviços, sistema de instrumentação e sistema de resfriamento [4].

Durante os primeiros estágios larvais, quando os mexilhões se encontram suspensos na água, entram através do sistema de captação de água e invadem os equipamentos e os processos

de produção de energia elétrica. Se fixam a qualquer tipo de substrato, crescem em camadas e podem obstruir todo o diâmetro de tubulações, como visto nas Fig. 7 e Fig. 8. [4]



Fig. 7 - Incrustação de adultos de mexilhão dourado das grades de tomada de água da usina geradora de Igarapava e Obstrução da tubulação de água do sistema de resfriamento da usina geradora de Salto Caxias. Fonte: [4]



Fig. 8 - Oclusão da tubulação de água bruta do sistema de resfriamento por adultos de mexilhões dourado e grade de tomada de água incrustada por indivíduos adultos de mexilhão dourado na usina geradora de Salto Caxias. Fonte: [4]

O impacto econômico decorrente da infestação de mexilhões dourados pode ser medido pelo aumento da rugosidade nas tubulações, grades e tomadas de água, acarretando o aumento da perda de carga no sistema adutor o que causa a perda da eficiência do gerador e representa uma redução na energia disponibilizada no país, com impacto de até 0,2% da matriz elétrica nacional [4].

2.5 A estratégia de mitigação

Com a implantação de um microambiente inapropriado para o desenvolvimento do mexilhão, que pode ser obtido através da redução na quantidade de íons de cálcio na água [32],

pela aplicação da técnica com o PEMF, pode-se prevenir e controlar a infestação do mexilhão dourado.

A estratégia do PEMF é análoga ao do abrandamento de água dura por precipitação química. Antecipa-se a formação do carbonato de cálcio estimulando o fenômeno da nucleação e precipitação assistida, o que promove a reação dos íons de cálcio e carbonato. Com os cristais já precipitados, os mexilhões na fase bentônica, próximos de se tornarem indivíduos adultos, não terão os íons de cálcio necessários para fazer a biomineralização [1, 33, 34] e, assim, migrarão para outro local onde a oferta do cálcio seja maior.

O arranjo da estrutura dos cristais produzidos não é permanente, os íons podem retornar a sua forma inicial espontaneamente após a reação com o dióxido de carbono CO₂ da atmosfera obtida pela agitação da água ao longo do rio como mostra a Equação (1.1). [6]

O cálcio é um elemento importante para a sua sobrevivência, essencial para a formação da casca e em todas as fases da muda, e desempenha um papel fundamental na formação dos seus ovos. O molusco retira diretamente da água cerca de 80% do cálcio que necessita e o restante provem da sua alimentação. Para manutenção e desenvolvimento da vida aquática da maioria dos moluscos, a água deve ter uma classificação de dureza de pelo menos 10 mg/l de CaCO₃ (condutividade elétrica CE de 30 μ S/cm) [33].

2.6 A prevenção e controle no sistema de resfriamento da usina

O sistema de resfriamento de uma unidade geradora da usina hidrelétrica, normalmente aproveita a água bruta do reservatório através de uma tomada na tubulação, que é filtrada antes de abastecer radiadores e trocadores de calor. Os radiadores resfriam o ar que circula dentro do gerador e os trocadores de calor resfriam o óleo lubrificante dos mancais de escora e dos mancais guia do gerador. A água utilizada é descartada e segue o fluxo normal. [4]

Eventualmente devido as falhas operacionais causadas pela má qualidade da água que abastece o sistema de resfriamento, ocorre a interrupção da circulação da água e o sobreaquecimento dos equipamentos, que levam à indisponibilidade da produção de energia elétrica. [4]

Dentre os sistemas afetados pela infestação dos mexilhões, o mais relevante é o sistema de resfriamento, por sua importância nas funções desempenhadas e por apresentar características de baixa vazão e velocidade na circulação da água, comparado com as necessidades de abastecimento de água dos demais sistemas da usina. [4] Estas características

de baixa vazão fazem parte dos requisitos básicos para a implementação da estratégia de mitigação proposta.

A instalação de um gerador de PEMF com potência compatível com a vazão de água bruta da tubulação, logo após a sua captação, [4] com uma instrumentação apropriada que faça uma supervisão adequada dos parâmetros da água, pode garantir um tratamento efetivo para a prevenção e controle dos mexilhões dourados no sistema de resfriamento.

2.7 Conclusão

Devido as características biológicas do ciclo de vida do mexilhão, a sua maior capacidade de disseminação e colonização de novas áreas se dá na fase larval, e na sua fase adulta a grande capacidade incrustante é predominante [35].

As larvas nos estágios iniciais de desenvolvimento são facilmente transportadas pelo fluxo da água para novos ambientes, enquanto que nos estágios posteriores os mexilhões também podem se dispersar presos aos cascos das embarcações para regiões distantes. A fase larval é o mais favorável para a dispersão [28], é onde devem ser concentrados todos os esforços para prevenção e controle da infestação.

Avaliações em laboratório com biossegurança para obter resultados de ensaios ecotoxicológicos poderiam ser realizados para: avaliar impactos ambientais, classificar a qualidade da água e a eficácia desta estratégia de mitigação.

Como ainda não se tem uma comprovação científica de um método eficaz e ecológico capaz de conter a invasão de mexilhões dourados [36], os resultados obtidos com essa técnica poderiam indicar um novo caminho a seguir.

Capítulo 3

3 O problema da água dura

Na natureza, água combinada com o dióxido de carbono da atmosfera, pode dissolver o carbonato de cálcio encontrado no solo, aumentando a sua concentração de íons de cálcio, carbonato e bicarbonato, dando origem a água dura. [8]

3.1 Introdução

O ciclo hidrológico é o meio utilizado pela natureza para alterar a composição da água pela sua interação com o meio ambiente. As características da água de um rio são determinadas pelos produtos químicos nela dissolvidos e estão diretamente relacionadas com a dissolução das rochas calcárias das bacias de drenagem dos rios e com os impactos ambientais causados pelos seres humanos, como os despejos industriais contendo cálcio e magnésio [37]. Uma inundação de água ácida correndo pelo solo pode dissolver o carbonato de cálcio em íons de cálcio Ca^{2+} , carbonato CO_3^{2-} e bicarbonato HCO_3^{-} , o que produz diferentes teores da dureza da água e outros compostos diluídos ao longo do rio [10].

3.2 Incrustação inorgânica

A água com teores acima de 100 mg/l de CaCO₃ (CE de 290 μS/cm) pode ser imprópria para abastecer equipamentos industriais, e é classificada como sendo água dura, como visto na Tabela 1.1. [11, 38]

Ao entrar em contato com as regiões de alta temperatura dos equipamentos, os íons de cálcio e bicarbonato presentes na água se agregam nas paredes das tubulações formando incrustações esbranquiçadas de cristais precipitados de carbonato de cálcio CaCO₃, de forma espontânea com estrutura cristalina predominante de aragonita, como indicado na Fig. 9. [8]

As incrustações diminuem a eficiência dos filtros e a vazão da água nas tubulações, reduzem a dissipação nos trocadores de calor, e podem até ocasionar rompimentos e oclusões nas caldeiras, radiadores e tubulações. [38]



Fig. 9 - Incrustação inorgânica de cristais de carbonato de cálcio CaCO₃ devido ao uso de água dura em tubo sujeito a aquecimento acima de 85 graus. Fonte: Autor

3.3 Redução da dureza da água

Os métodos mais conhecidos do abrandamento de água dura utilizam a técnica da troca iônica dos íons cálcio e magnésio por sódio e a técnica da precipitação química, que provoca a precipitação antecipada de carbonato de cálcio CaCO₃ na água. Ambos, por meio de adição de produtos químicos e sempre com a geração de resíduos. [38]

3.4 Troca iônica

Geralmente, os processos de troca iônica são mais eficientes para reduzir a dureza da água. A água atravessa uma resina iônica, onde acontece a troca dos íons dissolvidos na água pelo íon de sódio Na⁺. Com a troca do íon, não se tem mais a formação do carbonato de cálcio, mas deixa outros resíduos químicos apesar de ser possível a regeneração das resinas.

$$\mathbf{R}(-\mathbf{SO}_{3}\mathbf{N}\mathbf{a})_{2} + \mathbf{C}\mathbf{a}^{2+} \Rightarrow \mathbf{R}(-\mathbf{SO}_{3})_{2}\mathbf{C}\mathbf{a} + 2\mathbf{N}\mathbf{a}^{+}$$
(3.1)

$$\mathbf{R}(-\mathbf{SO}_{3}\mathbf{N}\mathbf{a})_{2} + \mathbf{M}\mathbf{g}^{2+} \Rightarrow \mathbf{R}(-\mathbf{SO}_{3})_{2}\mathbf{M}\mathbf{g} + 2\mathbf{N}\mathbf{a}^{+}$$
(3.2)

O ciclo se completa quando a resina fica saturada de íons, sua regeneração é feita com a adição de cloreto de sódio, NaCl. [38]

$$\mathbf{R}(-\mathbf{SO}_3)_2\mathbf{Ca} + 2\mathbf{Na}^+ \Rightarrow \mathbf{R}(-\mathbf{SO}_3\mathbf{Na})_2 + \mathbf{Ca}^{2+}$$
(3.3)

$$\mathbf{R}(-\mathbf{SO}_3)_2\mathbf{Mg} + 2\mathbf{Na}^+ \Rightarrow \mathbf{R}(-\mathbf{SO}_3\mathbf{Na})_2 + \mathbf{Mg}^{2+}$$
[38] (3.4)

3.5 Precipitação química

Os processos de precipitação química baseiam-se no princípio do equilíbrio químico, através da adição de cal virgem ou óxido de cálcio CaO ou hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ e carbonato de sódio Na₂CO₃, para aumentar o pH da água. O carbonato de cálcio é precipitado antes da região a ser protegida, e é recomendado para águas com alto teor de dureza e possibilita remover metais pesados e outros compostos. [38]

$CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(aq)}$	cal hidratada	(hidratação)	(3.5)
$Ca(OH)_{2(aq)} + CO_{2 (g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$	+ H ₂ O _(l)	(carbonatação)	(3.6)
$Ca(HCO_3)_{2(aq)} + Ca(OH)_{2(aq)} \Rightarrow 2$	$CaCO_{3(s)} + 2H_2C$) (1)	(3.7)
$Mg(HCO_3)_{2(aq)} + Ca(OH)_{2(aq)} \Rightarrow 0$	$CaCO_{3(s)} + MgCO_{3(s)}$	$O_3 + 2H_2O_{(1)}$	(3.8)
$MgCO_3 + Ca(OH)_{2(aq)} \Rightarrow Mg(OH)$	$\mathbf{I})_{2(s)} + \mathbf{CaCO}_{3(s)}$		(3.9)
$MgSO_4 + Ca(OH)_{2(aq)} \Rightarrow Mg(OH)$	$D_{2(s)} + CaSO_4$		(3.10)
$CaSO_4 + Na_2CO_{3(s)} \Rightarrow CaCO_{3(s)} +$	- Na ₂ SO ₄		(3.11) [38]

3.6 Conclusão

Água doce de boa qualidade é um elemento indispensável para a manutenção da vida e o fato de ser rica em íons não representa uma ameaça para o consumo humano. O cálcio e o magnésio são até recomendados para dentes e ossos. Altas concentrações de íons de cálcio, bicarbonato e carbonato têm um sabor distinto e podem causar efeitos indesejáveis em algumas pessoas e podem ser prejudiciais à indústria, à agricultura e a geração de energia.

A verificação da classificação da dureza da água é feita normalmente em laboratório por meio de uma reação adicionando EDTA, método chamado de titulação direta, o seu resultado é expresso em mg/l de CaCO₃, que é relacionado com a quantidade de íons de cálcio na solução, não significa que tem carbonato de cálcio na solução, porque ele é insolúvel na água. [7, 39]

Abrandamento de água dura não retira a incrustação inorgânica das superfícies ou retira o carbonato de cálcio da água. As técnicas de abrandamento diminuem a concentração de íons de cálcio e para isso, promovem a sua reação com outros elementos químicos, inclusive com os íons de carbonato, com o objetivo final de promover a reação dos íons de cálcio longe das áreas de acúmulo de cristais, porque eles aderem facilmente em qualquer superfície.

Capítulo 4

4 O PEMF no abrandamento da água dura

Para que a intensidade da força magnética aplicada nos íons seja maior, o campo eletromagnético pulsado será aplicado defasado de 90° em relação ao vetor velocidade de deslocamento dos íons na tubulação. [20]

4.1 Introdução

O objetivo do gerador PEMF é fornecer energia suficiente para os íons de bicarbonato, carbonato e cálcio da solução, para provocar um processo contínuo de nucleação e precipitação assistida de carbonato de cálcio na forma de cristais polimórficos na tubulação onde está instalado. [10] Assim, o indutor que gera o PEMF promove uma diminuição dos íons de cálcio dissolvidos na água. O mecanismo de interação entre os íons na água e o campo magnético pode ser esclarecido pela força de Lorentz, equação (**1.9**). [20]

Uma força magnética atua sobre todas as cargas elétricas carregadas que estão em movimento dentro de um campo magnético. As partículas carregadas, sejam positivas como os íons de cálcio ou negativas como os íons de carbonato e bicarbonato, que se movem na mesma direção e sentido da velocidade do fluxo da água e atravessam o campo magnético B pulsante, defasado com um ângulo θ de 90°, estarão sujeitas a força de Lorentz, e sofrerão um desvio em sua trajetória com intensidade de $F_m = /q/.v.B$, mas em sentidos opostos, como mostra a Fig. 10. [20]



Fig. 10 – Direção da força magnética perpendicular a direção do campo magnético pulsante e a direção do vetor velocidade dos íons na água conforme a regra da mão esquerda da força de Lorentz. Fonte: Autor

A energia empregada no gerador do PEMF caracterizado pelos efeitos cinéticos influenciados pelo campo eletromagnético pulsado pode aumentar o tamanho e a quantidade dos cristais precipitados [10]. Pode também agitar os íons dissolvidos, enfraquecer as forças intermoleculares, aumentar a sequência de colisões e as interações entre os íons Ca^{2+} , CO_3^- e HCO_3^- (energia livre de Gibbs), que poderá fornecer a energia suficiente para a reação de nucleação homogênea e acelerar a taxa de precipitação. [39]

O PEMF é gerado continuamente por uma corrente elétrica pulsante no indutor alimentado por um sinal de onda quadrada, que produz uma indução eletromagnética, representada pela lei de Faraday-Lenz:

$$\phi = B.A.\cos\theta \tag{4.1}$$

$$\epsilon = \frac{\Delta\phi}{\Delta t}$$
[23] (4.2)

Onde: ϕ é o fluxo do campo magnético, B é o campo magnético, A é a área da secção transversal, θ é o ângulo entre o vetor campo magnético e a normal da área A, ϵ é a força eletromotriz induzida, $\Delta \phi$ é a variação do fluxo do campo magnético e Δt é o intervalo de tempo. [23]

As leis de Gauss e Ampère completam as equações de Maxwell que definem a base do eletromagnetismo e comprovam a conexão entre a eletricidade e o magnetismo. A Fig. 11 mostra a corrente elétrica pulsante I que gera o campo magnético B, onde a força magnética F_m que atua sobre os íons em movimento com velocidade v na água. [24]. No interior da tubulação de PVC, o plano azul mostra o vetor da velocidade de deslocamento da água saindo perpendicularmente e o vetor campo magnético que atravessa e circula dentro do núcleo de ferrite, alternando de sentido continuamente. O vetor da força magnética atua na horizontal, para direita ou para a esquerda, dependendo da carga dos íons e do sentido do vetor campo magnético, todos os vetores são perpendiculares entre si. [20]

O objetivo do PEMF é fazer uma dissociação iônica pelo aumento da distância molecular com a aplicação da força magnética gerada pelo indutor e promover um estado de supersaturação para iniciar o processo de nucleação e precipitar o carbonato de cálcio. [10]



Fig. 11 - Vista de corte do indutor do gerador de PEMF, mostra o caminho percorrido pelo campo magnético, a direção e sentido da força magnética e da velocidade dos íons circulando pela tubulação, assim como o sentido da corrente elétrica no indutor. Fonte: Autor

O tipo de estrutura cristalina formado define se os cristais nucleados podem formar uma estrutura geométrica limpa e ordenada, apenas estimular a aglomeração ou promover o crescimento até formarem pequenas partículas, o que favoreceria serem retirados do tubo transportados pelo fluxo de água, conforme ilustrado na Fig. 12 [39].



Fig. 12 – Representação da aplicação de um campo magnético perpendicular ao deslocamento dos íons de cálcio e de bicarbonato na tubulação, resultando na reação que produz o carbonato de cálcio. Fonte: Adaptado de [39]

4.2 Precipitação assistida de CaCO3

A precipitação assistida de carbonato de cálcio CaCO₃ é um processo físico que depende da quantidade de bicarbonato dissolvido Ca(HCO₃)₂, da temperatura, do valor do pH e de outros fatores que favoreçam a nucleação [40, 41].

Para monitorar o processo de precipitação assistida do CaCO₃ em soluções iônicas e avaliar a cinética de crescimento dos cristais, pode-se utilizar as técnicas com microscópio eletrônico de varredura (SEM) com a análise de imagens. [10]

Os cristais de CaCO₃ precipitados permanecem insolúveis e suspensos na água até que haja uma variação significativa de diminuição de temperatura, aumento de pressão ou diminuição de pH ou reação com o dióxido de carbono CO₂. [8] A Fig. 13 apresenta uma imagem microscópica dos cristais de CaCO₃ com 32% de precipitação devido ao PEMF. [10]



Fig. 13 – Imagem obtida através de microscópio eletrônico dos cristais de CaCO₃ com 32% de precipitação. Fonte: [10]

Entre os vários fatores que influenciam na eficiência da técnica do PEMF para a nucleação e precipitação assistida do carbonato de cálcio, estão a temperatura e velocidade do fluxo da água, e a frequência e intensidade do PEMF [39]. Pode-se observar que o aumento da energia do PEMF acelera a precipitação, conforme apresenta a Fig. 14.



Fig. 14 - Imagem obtida através de microscópio eletrônico dos cristais de CaCO₃ com 43% de precipitação, indicando que o aumento da energia no PEMF aumenta a precipitação. Fonte: [10]

4.3 Conclusão

O objetivo do PEMF no abrandamento da água dura, nesta aplicação, não é para evitar ou prevenir a incrustação inorgânico por acúmulo de cristais de carbonato de cálcio, mas apenas diminuir a quantidade de íons de cálcio dissolvidos na água, sem preocupação com a estrutura do cristal formado.

Com esta técnica baseada no PEMF nas águas do rio, vislumbra-se a possibilidade da nucleação e precipitação assistida dos íons de cálcio em cristais de carbonato de cálcio em temperatura ambiente e em alta escala. Buscam-se a maior eficiência dessa nucleação e precipitação com ajustes na configuração dos parâmetros utilizados no gerador do PEMF, assim como obter tipos variados de estruturas cristalinas com diferentes estabilidades resultando no final em cristais de calcita ou aragonita, para melhor desempenho em evitar que os mexilhões dourados aproveitem os íons de cálcio na biomineralização.

Capítulo 5

5 Configuração da instalação experimental

Para fazer o teste de conceito e validar a hipótese deste estudo, foi idealizado uma instalação experimental que consiste em um circuito fechado de circulação forçada da solução com a utilização de uma bomba, onde a solução passa pelo gerador de PEMF repetidamente sempre retornando para o reservatório.

5.1 Introdução

Para monitorar o desempenho do gerador de PEMF, a medida da dureza da solução em mg/l de CaCO₃, poderia indicar de maneira eficiente, a crescente ocorrência das reações combinando os íons de cálcio e de carbonatos na solução. Porém, esta medida é normalmente feita por meio de titulação com ETDA em laboratório e assim não é viável para esta aplicação por não ser de resposta rápida. Mas, a condutimetria direta estabelece que a medida da condutividade elétrica de uma solução, é diretamente proporcional a sua concentração. Então, apesar de ser através de forma indireta, pode-se ter uma medida rápida e confiável da concentração de carbonato de cálcio pela leitura da condutividade elétrica (µS/cm), se for estabelecido uma correlação entre as grandezas (fator K), através de um estudo estatístico.

A medida do pH fornece informações complementares sobre o grau de alcalinidade que pode indicar a ocorrência de precipitação do carbonato de cálcio e outras mudanças que ocorrem na solução.

5.2 Estudo estatístico da análise da água do rio

É complexa a forma de determinar a constituição da água do rio. Os efeitos causados por efluentes industriais, esgoto doméstico e resíduos sólidos que são lançados nos rios, as chuvas e a estiagem do período da seca, podem trazer grandes alterações nas características físico-químicas da água.

Para este estudo é importante assegurar que apesar de haver diferenças entre as grandezas medidas, essas variações não influenciam de modo significativo a correlação entre a dureza da água e a condutividade elétrica.

Uma análise de água do rio Pará feita em vários pontos ao longo da área portuária de Barcarena, na região metropolitana de Belém/PA [42], foi adaptada com foco no estudo da correlação da condutividade. Através da excelente metodologia e tratamento estatístico, da amostragem das variáveis dessa análise, foi sintetizada a Tabela 5.1 para obter a correlação da condutividade com dispersão $\sigma = 0,01$, sendo que as médias das variáveis com alta dispersão, não foram consideradas neste cálculo, resultando em:

Dureza [mg/l de CaCO₃] =
$$0,345$$
. CE [μ S/cm] (5.1)

Tabela 5.1 - Estatística da Qualidade da Água de Rio, em busca do Fator K de correlação da condutividade com a dureza da água, onde P1,P2,P3,P4 são postos de coleta ao longo do rio e os valores em destaque indicam as médias desprezadas devido ao seu alto índice de dispersão nas medidas. Fonte: Adaptado de [42].

	Local		P	1			Р	2			Р	3			Р	4	
VARIÁVEIS	VARIÁVEIS UNIDADE	SE	co	СН	IVA	SE	c o	СН	IVA	SE	c o	СН	IVA	SE	c o	СН	IVA
		μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Condutividade	μS/cm	49,6	4,3	35,8	2,6	68,1	16,4	42,6	2,5	46,1	4,9	43,2	2,9	45,1	0,9	43,1	2,1
Dureza	mg/I CaCO₃	17,0	1,0	12,6	1,2	16,2	0,8	14,6	1,0	16,7	0,8	14,4	0,8	17,5	1,7	14,6	1,0
Cálcio	mg/l	1,9	0,8	0,6	0,1	2,1	0,4	0,8	0,1	2,5	0,8	0,8	0,1	2,5	0,3	0,8	0,1
Temperatura	°C	30,4	0,9	29,4	0,3	30,5	0,7	29,8	0,5	30,7	0,9	30,1	0,4	31,1	0,4	30,1	0,5
Total sólidos	mg/l	16,4	1,5	10,4	0,7	27,1	7,4	12,7	0,4	16,9	2,2	13,4	1,3	16,3	0,4	12,8	0,6
Alcalinidade	mg/I	16,4	1,1	17,4	1,5	17,6	1,4	16,7	1,0	18,5	1,2	17,0	1,0	18,1	1,0	17,7	1,4
рН	рН	7,0	0,3	7,3	0,2	7,0	0,2	7,4	0,0	7,2	0,1	7,3	0,0	7,0	0,2	7,2	0,0
Fator K		0,34		0,35		0,24		0,34		0,36		0,33		0,39		0,34	

Ainda uma análise adicional comparativa da qualidade da água proveniente de rio apresenta os teores médios da composição química e propriedades físico-químicas com destaque para os períodos de seca e chuva. Observa-se que o efeito dos produtos químicos incorporados na bacia de drenagem e dos despejos industriais e domésticos, não foram significativos para a correlação da dureza da água e a condutividade, apesar de ocorrer uma diluição de 67% da concentração de cálcio no período chuvoso. O fator K somente variou em 3%, como mostra a Tabela 5.2 [42].

Chuvoso

%

41,17

12%

Deníada	Condutividade	Dureza	Cálcio		Ester K
Periodo	[µS/cm]	[mg/I CaCO3]	[mg/l]	рн	Fator K
Seco	46,91	16,64	2,27	7,06	0,35

14,05

16%

0,75

67%

7,32

-4%

0,34

3%

Tabela 5.2 - Teores Médios da Composição Química da Água, para avaliar a estabilidade da correlação da condutividade com a dureza da água devido a variação na constituição da água do rio em períodos de seca e chuva. Fonte: Adaptado de [42]

Diferentes instrumentos e métodos foram utilizados para a análise e leitura dessas grandezas apresentadas nas tabelas: para a medida da concentração de cálcio (Ca), utilizou-se o fotômetro de chama, para a dureza da água utilizou-se o método de titulação com EDTA, para a alcalinidade utilizou-se o método de titulação, para a medida de pH utilizou-se um pH-metro, e para a condutividade utilizou-se um condutivímetro [42].

5.3 A configuração mecânica

A instalação experimental foi idealizada para prover meios para que a solução aquosa circule forçado em circuito fechado, utilizando tubos e conexões de policloreto de vinila PVC de ¹/₂ polegada. Um reservatório de vidro com capacidade de 2 litros e a bomba centrífuga com vazão nominal de até 14 LPM, mantém a circulação com vazão constante na tubulação.

Uma válvula esfera e um tubo com algumas conexões, fazem parte de um artifício para permitir encher a bomba centrífuga de água para iniciar o bombeamento.

Os medidores de pH, temperatura e condutividade são instalados na lateral interna do reservatório de modo que recebam o fluxo da solução de retorno. O rotâmetro fica instalado no tubo de retorno da solução.

O gerador de PEMF constituído pelo indutor, núcleos de ferrite, módulo do estágio de potência e o gerador de onda quadrada, fica instalado no tubo de retorno, antes do rotâmetro. Os núcleos de ferrite ficam instalados mantendo a direção do campo magnético perpendicular a direção do deslocamento da solução, a Fig. 15 mostra o diagrama esquemático da instalação experimental.

Para diminuir a interação da solução com o ar atmosférico, a saída do tubo de retorno está mergulhada abaixo do nível da água no reservatório, mas como o reservatório não é hermeticamente fechado, ainda pode ocorrer alguma reação da solução com o ar atmosférico.



Fig. 15 - Diagrama esquemático da instalação experimental para fazer a prova de conceito em um circuito fechado de circulação de água com a exposição contínua ao PEMF. Fonte: Autor.

5.4 A configuração eletrônica

Na configuração eletrônica da instalação, a fonte de alimentação DC regulável na faixa de 0 a 12 V_{DC} com capacidade para fornecer de 0 a 5 A é ligado ao estágio de potência, para produzir o PEMF. [10]

Um gerador de sinal de onda quadrada com amplitude ajustada para 10 V_{PP} , com a frequência ajustável na faixa de 1 a 16 KHz é utilizado na entrada do módulo do estágio de potência para gerar a oscilação do PEMF. Essa faixa extensa de frequência é uma tentativa para assegurar a reprodutibilidade dos ensaios e métodos citados em artigos relacionados publicados, mesmo que não haja uma descrição detalhada de seus mecanismos. [43, 44, 45]

O indutor de 4,8 mH com núcleos de ferrite está dimensionado para dissipar sinais de onda quadrada de até 60 W de potência que recebe do estágio de potência e a transforma em PEMF. [24]

A Fig. 16 apresenta o osciloscópio digital de dois canais e o multímetro de 4½ dígitos que monitoram os sinais elétricos envolvidos. Na Fig. 17 mostra detalhes dos medidores e módulos da instalação experimental.



Fig. 16 - Instrumentos de medida utilizados para monitorar os ensaios da instalação experimental. Aosciloscópio, B-gerador de sinais. Fonte: Autor.



Fig. 17 - A-medidor de Condutividade, B-indutor gerador de PEMF, C-módulo de estágio de potência, Drotâmetro. Fonte: Autor.

5.4.1 O estágio de potência

O circuito eletrônico básico de amplificador classe D com um transistor de efeito de campo com dissipador, próprio para aplicações com sinais digitais, operando no modo saturado ou corte, alimenta o indutor gerador de PEMF, conforme mostra a Fig. 18, apenas transfere potência ao sinal de onda quadrada que recebe do gerador de sinais para o indutor.

Constituído de um circuito de adequação para entrada de sinal digital e um circuito supressor de transientes e picos de tensões e amortecimento para proteção da saída para o indutor, dimensionado para operar com sinal de 4 KHz.

A fonte de alimentação utilizada é de 12 V_{DC} , com potência de dissipação máxima de 60W.



Fig. 18 - Circuito eletrônico do estágio de potência para alimentar o gerador de PEMF, utilizando o sinal com o trem de pulsos do gerador de onda quadrada. Fonte: Autor.

5.4.2 O medidor de condutividade elétrica

Um medidor digital de condutividade conjugado com um termômetro é utilizado para a medida da condutividade elétrica, para assegurar uma medição mais confiável, três soluções de aferição com água destilada (1 μ S/cm), água mineral (30 μ S/cm) e água dura (450 μ S/cm) foram utilizadas no início e final de cada série de leituras. Monitorar o valor da condutividade de uma solução, pode ser um método para detectar a precipitação de cristais de carbonato de cálcio. [6]

Aplicando a Equação (5.1) nas leituras da condutividade elétrica nas soluções de aferição, obtém-se os seguintes teores de carbonato de cálcio para a água destilada (0,3 mg/l de caco₃), água mineral (10 mg/l de caco₃) e água dura (155 mg/l de caco₃) a 25 °C, utilizando o fator K obtido na análise estatística. Este medidor é mostrado na Fig. 19.

5.4.3 O medidor de potencial de hidrogênio

O valor do potencial de hidrogênio pH está diretamente relacionado com a concentração de íons de hidrogênio H⁺ e OH⁻ na solução, para essa medida direta, é utilizado um medidor eletrônico como mostrado na Fig. 19. Monitorando o valor do pH da solução, pode-se detectar a precipitação de cristais de carbonato de cálcio. [6]

As feitas leituras de três soluções de aferição que resultaram em: água destilada (7,0), água mineral (7,7) e água dura (8,4). O tetraborato de sódio, derivado da mistura de sal hidratado de sódio e ácido bórico com pH de 4,01 e pH de 6,86, foram utilizados para fazer a calibração do medidor.

Pelo valor do pH, é possível estimar, qual a formação do carbono está sendo favorecido no momento, os valores do pH entre 7 e 9 apresentados pelas soluções de aferição, indicam a presença predominante de íons de bicarbonato e carbonato, o que torna a solução alcalina. A Fig. 3 mostra o gráfico da alcalinidade em função do pH, o potencial H⁺ em vermelho e o potencial OH⁻ em roxo, destaca-se os pontos de equilíbrio do ácido com o bicarbonato com pH igual a 6 e equilíbrio do bicarbonato com carbonato com pH igual a 10.



Fig. 19 - Medidores com os sensores mergulhados na solução e instalados na lateral interna do reservatório. A-medidor de pH, B-medidor de condutividade. Fonte: Autor.

5.5 Conclusão

A equaçãoDureza $[mg/l de CaCO_3] = 0,345$. CE $[\mu S/cm]$ (5.1) se mostra precisa o suficiente para esta aplicação no cálculo da concentração do bicarbonato e carbonato de cálcio diluídos na solução, os medidores de condutividade e pH instalados no fluxo de retorno da solução garantem uma medida atualizada com maior rapidez.

O uso dos núcleos de ferrite potencializa o PEMF, direciona e concentra o campo magnético no tubo de PVC para que a solução o atravesse. Sendo esse tubo achatado na posição onde o PEMF é aplicado, favorece-se o aumento da velocidade da solução, e isso faz aumentar а força de Lorentz aplicada sobre OS íons, conforme mostra a equação**Fm**=|q|.v.B.senθ (1.9).

As características químicas e físicas da solução do experimento podem ser relevantes e suas variações podem trazer resultados diferentes, porque a solução pode apresentar processos químicos diferentes.

Capítulo 6

6 Resultados e discussões

O objetivo dos ensaios é comprovar que através do gerador de PEMF, os íons de cálcio, bicarbonato e carbonato dissolvidos na solução aquosa se combinam e precipitam em forma de cristais de carbonato de cálcio.

6.1 Introdução

Nos ensaios de precipitação do carbonato de cálcio serão utilizados os íons cálcio e de carbonato presentes nas soluções de água potável e de água dura, também serão usados íons de compostos iônicos de cloreto de cálcio e carbonato de sódio dissolvidos na solução.

Na solução sem sólidos, a precipitação dos cristais só se inicia quando o nível de supersaturação for o suficiente para induzir uma nucleação homogênea, sendo que a cinética da formação de precipitados se tornam mais favoráveis após o seu início. [6]

Na equação balanceada da reação de adição de compostos iônicos na solução aquosa, resulta na precipitação do carbonato de cálcio:

$$CaCl_{2(aq)} + Na_2CO_{3(aq)} \Rightarrow CaCO_{3(s)} + 2Na^{+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$$
(6.1)

$$Ca^{2+}(aq) + CO_{3}^{2-}(aq) \Rightarrow CaCO3(s)$$
[7] (6.2)

6.2 A instalação

A instalação experimental foi abastecida com 2 litros de solução de água potável, utilizando o artifício para encher a bomba centrífuga, iniciou-se a circulação da solução na tubulação. Os medidores de condutividade e pH foram instalados na parede interna do reservatório, em frente da tubulação de retorno. O indutor com os núcleos de ferrrite do gerador de PEMF foram posicionados na tubulação com o módulo de estágio de potência ligado a fonte

de alimentação e o gerador de onda quadrada. O rotâmetro é parte integrante da tubulação, veja o detalhe na Fig. 20.

Fig. 17 - A-medidor de Condutividade, B-indutor gerador de PEMF, C-módulo de estágio de potência, D-rotâmetro. Fonte: Autor.



Fig. 20 - Instalação experimental. A-bomba centrífuga, B-reservatório, C-rotâmetro, D-módulo do estágio de potência, E-gerador de PEMF, F-válvula esfera, G-tubulação PVC de ½ polegada, H-medidores de condutividade, temperatura e pH. Fonte: Autor

A tensão de alimentação e a frequência de operação do gerador de PEMF e a vazão da solução que circula na tubulação, são os parâmetros configuráveis na instalação experimental, para determinar o ponto ótimo de operação da precipitação do carbonato de cálcio. O valor central da faixa de variação foi adotado como padrão para iniciar as varreduras sistemáticas nas faixas de variação. Por ser o parâmetro mais importante para o desempenho do gerador PEMF, a variação da frequência foi mais pesquisada, assim como a sua relação com a tensão de alimentação e a vazão da solução, veja na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Parâmetros configuráveis na instalação experimental para permitir a busca do melhor desempenho na precipitação dos cristais. Fonte: Autor

	Dispositivo	Faixa de Variação	Ajuste Padrão	Incremento	Unid.
1	Fonte de Alimentação	0 - 12	5	7	V _{DC}
2	Gerador de Onda Quadrada	1 - 16	8	±1	KHz
3	Bomba Centrífuga	1 - 14	3	11	LPM

Com o objetivo de detectar a precipitação de carbonato de cálcio, os valores de pH e da condutividade da solução foram medidos continuamente durante os ensaios, sem e com a

aplicação do PEMF. Uma câmera de vídeo registrou as variações ocorridas nos medidores durante o ensaio para não perder nenhum valor de condutividade e pH.

6.3 Ensaio com água potável

O reservatório do experimento foi abastecido com dois litros de água potável com condutividade elétrica de 98 µS/cm (33,8 mg/l de CaCO₃) e pH de 7,7 com temperatura de 27,2 °C. Inicialmente a instalação experimental ficou apenas circulando a água por 60 minutos.

Os procedimentos foram repetidos várias vezes, mas sempre se observou um ligeiro aumento do valor da condutividade, que é contrário do esperado. Várias combinações com os valores dos parâmetros foram feitas sem resultados significativos, indicando que são outros, os parâmetros a serem alterados, como mostrado na Tabela 6.2.

Total [hh:mm]	Vazão [lpm]	Temperatura [°C]	Temperatura Condutividade [°C] [μS/cm]		Dureza Água [mg/l CaCO3]
-	1,5	28,0	99	7,9	34,16
00:21	1,5	27,2	99	7,7	34,16
00:38	1,5	27,2	99	7,7	34,16
01:17	1,5	27,7	103	7,7	35,54
01:37	1,5	28,0	103	7,7	35,54
01:57	1,5	28,2	103	7,8	35,54
02:11	1,5	28,2	103	7,8	35,54
02:18	1,5	28,3	103	7,8	35,54
03:07	1,5	28,8	107	7,7	36,92
03:10	1,5	28,9	110	7,7	37,95
04:37	1,5	29,2	110	7,8	37,95
	Total [hh:mm] 00:21 00:38 01:17 01:37 01:57 02:11 02:18 03:07 03:10 04:37	Total Vazão [hh:mm] 'lpm] - 1,5 00:21 1,5 00:38 1,5 01:17 1,5 01:37 1,5 01:57 1,5 02:11 1,5 02:18 1,5 03:07 1,5 03:10 1,5 04:37 1,5	Total [h:mm]Vazão [remperatura [°C]-1,528,000:211,527,200:381,527,201:371,527,701:371,528,001:571,528,202:111,528,202:131,528,303:071,528,803:101,528,904:371,529,2	Total [h:mm]Vazão [lpm]Temperatura [°C]Condutividade [μS/cm]-1,528,09900:211,527,29900:381,527,29901:171,527,710301:371,528,010301:571,528,210302:111,528,210302:181,528,310303:071,528,810703:101,528,911004:371,529,2110	Total [h:mm]Vazão [lpm]Temperatura [°C]Condutividade [μ\$/cm]pH-1,528,0997,900:211,527,2997,700:381,527,2997,701:371,527,71037,701:371,528,01037,802:111,528,21037,802:121,528,21037,802:131,528,31037,803:071,528,81077,703:101,528,91107,704:371,529,21107,8

Tabela 6.2 - Valores medidos da condutividade da solução no ensaio com água potável, os feitos do PEMF na condutividade são realçados na cor amarela, em verde são os valores que foram calculados pela planilha. Fonte: Autor

Utilizar uma água potável com constituição desconhecida na solução, pode ser uma das causas pelos resultados inesperados, pode haver falta de íons e/ou a presença de outros compostos não desejáveis. Porque a água potável pode conter produtos, combinações e misturas utilizadas em tratamento de água para: coagulação, floculação, ajuste de pH, precipitação, controle de corrosão e incrustação, abrandamento e sequestro de íons, desinfecção e oxidação,

e produtos específicos, como os utilizados para controle de algas, fluoretação, defluoretação, decloração, adsorção e remoção de cor, sabor e odor. [46]

O pequeno aumento no valor da condutividade pode ser apenas uma imprecisão na leitura ou influência do aumento da temperatura. O destaque em amarelo na coluna da condutividade indica a aplicação do PEMF, em verde são os valores que foram calculados pela planilha.

6.4 Ensaio com água potável com íons adicionados

O reservatório do experimento da configuração foi abastecido com dois litros de água potável. O procedimento para os testes começa com o preparo das soluções necessárias para a precipitação de CaCO₃. As fontes de íons de cálcio foram obtidas a partir de soluções aquosas de cloreto de cálcio CaCl₂, e os íons de carbonato foram obtidas de soluções aquosas de carbonato de sódio Na₂CO₃ em concentrações diferentes. A Tabela 6.3 apresenta as características químicas das fontes de íons. [7]

Tabela 6.3 – Compostos químicos selecionados considerando o valor da sua solubilidade em água, com alta capacidade de fornecer íons quando dissolvidos na solução. Fonte: Adaptado de [47]

Composto Químico	Fórmula	Massa [g/mol]	Solubilidade em água [g/l] a 20°C	Diluição [g/l]
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	110,98	solúvel	110
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	105,99	300	53

Sem ligar o gerador de PEMF, o CaCl₂ foi adicionado primeiro no reservatório, a condutividade atingiu 1.196 μ S/cm e a solução foi mantida sob circulação. A seguir, o Na₂CO₃ foi adicionado até começar a precipitação do CaCO₃. Então a solução atingiu o equilíbrio com a condutividade em 1.155 μ S/cm e se mantiveram estáveis como mostra a Tabela 6.4.

O gerador de PEMF, neste caso, não provocou nenhum efeito, mesmo com a variação da temperatura após 90 minutos, nada mudou. A precipitação inicial de CaCO₃ ao adicionar a solução aquosa de Na₂CO₃ pode ser a causa.

Também o uso de água com constituição desconhecida na solução, pode contribuir para a falta da precipitação do CaCO₃. Mesmo considerando que tenha fornecido os íons necessários para a reação, eles podem ter reagidos com outros compostos.

O procedimento de preparo e adição da solução aquosa dos reagentes pode não ser a mais correta e provocar situações adversas, assim como a concentração dos reagentes podem estar muito altos ou muito baixos, o estado de supersaturação pode estar ocorrendo e promovendo a precipitação não esperada.

Foram efetuados testes combinados com a varredura nas faixas de frequência e de tensão durante este ensaio, mas não houve alteração nos parâmetros.

Reagentes na Solução	Condutividade [μS/cm]	рН	Temperatura [°C]	Vazão [lpm]	CaCO₃ [mg/l]	Tempo [hh:mm]	Tempo Total
-	108	9,0	26,2	1,5	37	-	00:00
CaCl ₂	1122	8,7	26,3	1,5	387	00:05	00:05
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1196	9,6	26,4	1,5	413	00:07	00:12
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1176	9,5	26 <mark>,</mark> 5	1,5	406	00:03	00:15
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1176	9,3	26 <mark>,</mark> 5	1,5	406	00:03	00:18
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	9,2	26,6	1,5	397	00:02	00:20
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	9,1	26,6	1,5	397	00:04	00:24
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	9,0	26,6	1,5	397	00:04	00:28
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	8,9	26,7	1,5	397	00:07	00:35
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	8,9	26,9	1,5	397	00:25	01:00
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	9,0	27,0	1,5	397	00:28	01:28
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	8,9	27.1	1,5	397	00:06	01:34
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	8,9	27,3	1,5	397	00:08	01:42
CaCl2+Na ₂ CO ₃	1150	8,9	27,5	1,5	397	00:25	02:07

Tabela 6.4 - Valores medidos da condutividade da solução no ensaio com íons adicionados na água potável, os feitos do PEMF na condutividade são realçados na cor amarela, em verde são os valores que foram calculados pela planilha. Fonte: Autor

6.5 Ensaio com água dura

O reservatório do experimento da configuração foi abastecido com dois litros de solução de água dura proveniente de poço artesiano, sem adição de nenhum composto químico, com condutividade elétrica de $314 \,\mu$ S/cm (108,3 mg/l de CaCO₃) e valor de pH de 8,5 a temperatura de 26,3 °C, classificada como água dura conforme Tabela 1.1. Foram efetuados os testes combinados com a varredura nas faixas de frequência e de tensão, e novamente houve um aumento não significativo do valor de condutividade, contrário ao esperado. O destaque em

amarelo na coluna da condutividade indica a aplicação do PEMF, em verde são os valores que foram calculados pela planilha.

Este ensaio poderia ter sido o mais importante, porque foi abastecido com uma solução sem nenhum aditivo químico artificial, mas com a presença de muitos íons de cálcio, bicarbonato e carbonato dissolvidos, em equilíbrio com H⁺ e OH⁻ da água como apresentado no gráfico da Fig. 3. Era esperado que nesta aplicação realista, o gerador de PEMF fornecesse a energia necessária para aumentar o nível do estado de supersaturação o suficiente para iniciar a nucleação e precipitação do carbonato de cálcio. [6]

Neste ensaio, a regulagem da bomba centrífuga foi alterada e a vazão da solução nos tubos da instalação experimental foi aumentada para 14 LPM com o objetivo de aumentar a velocidade com que os íons passam no campo eletromagnético, visando aumentar a força magnética que atua sobre eles equação $Fm = |q| \cdot v \cdot B \cdot sen\theta$ (1.9). Contudo, não se observou nenhuma variação significativa. [20]. A Tabela 6.5 mostra novamente que só após ligar o gerador de PEMF, houve alguma alteração no valor da condutividade, mas indo na direção contrária ao esperado, reforçando a ideia e necessidade de fazer mudanças na concepção e condução do ensaio.

Tabela 6.5 - Valores medidos da condutividade da solução no ensaio com água dura, os feitos do PEMF na condutividade são realçados na cor amarela, em verde são os valores que foram calculados pela planilha. Fonte: Autor

Condutividade [µS/cm]	Temperatura [°C]	Vazão [lpm]	CaCO₃ [mg/l]	Tempo [hh:mm]	Tempo Total [hh:mm]
314	26,3	14,0	108	-	00:00
314	26,3	14,0	108	00:52	00:52
332	27,0	14,0	115	00:03	00:55
337	27,1	14,0	116	00:31	01:26
347	27,7	14,0	120	00:27	01:53
376	27,7	14,0	130	00:59	02:52

6.6 Conclusão

- Analisando as três tabelas dos ensaios, observou-se que somente quando liga o PEMF pode ser notada mudanças nas medidas de condutividade, assim podemos considerar que o gerador de PEMF atua sobre a solução aquosa de alguma forma desconhecida.
- O evento do aumento da condutividade pode ser atribuído ao aumento de íons dissolvidos na solução devido a reação da água com o dióxido de carbono da respiração sobre o reservatório aberto do experimento, [7] porque neste caso, a concentração do dióxido de carbono da atmosfera pode passar rapidamente dos 400 ppm para milhares de ppm.
- O evento da diminuição da condutividade foi observado algumas vezes indicando que houve precipitação do carbonato de cálcio, no entanto, por ter baixo índice de repetibilidade, não foi possível determinar o momento nem o fator que o iniciou.
- Na faixa de frequência de 8 KHz se observa a ocorrência de variação da condutividade, mas com baixo índice de repetibilidade.
- O ensaio com solução de água destilada poderia resolver o problema de solventes e solutos desconhecidos, porém o preparo e os procedimentos para adição de compostos poderiam criar novos problemas. Como por exemplo, atingir o estado de supersaturação e precipitar o carbonato de cálcio devido ao excesso de adição dos compostos.

Capítulo 7

7 Conclusões

Definir o ponto ótimo de operação para ocorrer a nucleação e precipitação assistida dos cristais de carbonato de cálcio é um processo bastante complexo, por essa razão, pode estar sujeito a contradições e ter baixo índice de reprodutibilidade dos experimentos, os fenômenos que se apoiam nesta tecnologia podem ainda não estar bem comprovados devido ao caráter multidisciplinar.

7.1 Introdução

Os ensaios não foram conclusivos, porém não se pode afirmar que o gerador de PEMF não funcionou, porque em alguns momentos e de alguma forma, o PEMF exerce alguma ação sobre a solução aquosa.

- A atuação do gerador de PEMF no momento não é previsível.
- Os fenômenos observados são inconclusivos.
- O baixo índice reprodutibilidade também foi relatado em alguns artigos sobre o assunto.
 [48]
- O grau de pureza e a procedência dos compostos químicos utilizados para gerar os íons e da água utilizada na solução nos ensaios não foram certificados.
- Além das variáveis monitoradas como a condutividade, temperatura, pH, frequência, corrente, tensão, formas de onda do sinal, existem outras variáveis para serem monitoradas que são importantes como a intensidade do campo magnético, velocidade da solução e a potência consumida pelo gerador de PEMF.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão de trabalhos futuros, pode-se propor os seguintes temas:

• Cálculo da força e energia

Dimensionar a força e energia necessária para promover as colisões intermoleculares entre os íons, para calcular qual a intensidade do campo magnético e a velocidade fluxo da água, e atingir o nível de supersaturação suficiente para induzir a nucleação e precipitação assistida.

Redimensionamento do módulo do estágio de potência do gerador de PEMF

Tendo a especificação do campo magnético e a velocidade do fluxo da água, redefinir as características do indutor e núcleo de ferrite, tensão de alimentação, frequência e amplitude do sinal do circuito eletrônico do estágio de potência.

• Nova instalação e testes

Montagem do experimento com bomba peristáltica, reservatório fechado, tubulação de vidro, visando minimizar contaminações.

• Novos procedimentos e ensaios para confirmar a tecnologia.

Conduzir os experimentos monitorando mais outras grandezas físicas e químicas para entender melhor os mecanismos da nucleação e precipitação. Por exemplo, introduzir a medida do potencial zeta, que é a medida da dispersão, a força de repulsão e atração das cargas de partículas carregadas na solução.

Referências Bibliográficas

- [1] Pereira, Daniel; supervisão do MMA, IBAMA e ICMBIO, "Diagnóstico sobre a invasão do mexilhão-dourado no Brasil (PARTE I)," *Plano Nacional de Prevenção, Controle e Monitoramento do Mexilhão-Dourado (Limnoperna fortunei) no Brasil*, vol. 1, nº 1, pp. 1-87, 2018.
- [2] Canzi, Carla; Fialho, Naor Silveira; Bueno, Guilherme Wolff, "Monitoramento e ocorrência do mexilhão dourado (limnoperna fortunei) na hidrelétrica da Itaipu binacional, Paraná (BR)," *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais.*, vol. 5, nº 2, p. 117-122, 2014.
- [3] Ernandes-Silva, J.; Ragonha, F. H.; Jati, S.; Takeda, A. M., "Limnoperna fortunei Dunker, 1857 larvae in different environments of a Neotropical floodplain: relationships of abiotic variables and phytoplankton with different stages of development," *Brazilian Journal of Biology*, vol. 76, nº 1, pp. 154-161, 2016.
- [4] Mata, Frederico Augusto Ribeiro da , Impactos Operacionais e Econômicos da Bioincrustação do Limnoperna fortunei (Dunker, 1857) em Equipamentos de Unidades Geradoras de Usinas Hidrelétricas Brasileiras, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais - Tese de Doutorado, 2019.
- [5] Chotoli1,F.F.; Aldeia, W.; Derenzo, S.; Guimarães, K.L.; Gallo, R.L.M.; Martins, A.L.; Castro, B.B., "Quantificação de Polimorfos do Carbonato de Cálcio Cristalizado em Laboratório," em *Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração de Poços de Petróleo Pedra Azul*, Domingos Martins – ES,, 2017.
- [6] Barland A. O., "Nucleation kinetics and polymorphism of calcium carbonateparticles in natural gas production.," Trondheim, Noruega, 2012.
- Brown, Theodore L.; LeMay Jr., H. Eugene ; Bursten, Bruce E.; Murphy, Catherine J.;
 Woodward, Patrick M.; Stoltzfus, Matthew W., Chemistry The Central Science, 13 ed.,
 São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.
- [8] Bessler, K.E.; Rodrigues L.C., "The Polymorphs of Calcium Carbonate Aa Easy Synthesis of Aragonite," *Quim. Nova,*, vol. 31, nº 1, pp. 178-180, 2008.
- [9] Oliveira, F.V.; Martins, A.H., "Calcium carbonate precipitation for industrial application," *R. Esc. Minas*, vol. 62, nº 2, pp. 175-183, 2009.
- [10] Abdulrazzaq, Ghassan Hassan, "Reducing the Water Hardness by Using Electromagnetic Polarization," *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, vol. 12, nº No. 4, pp. 111-116, 2016.
- [11] Custodio Gimena, Emilio; Llamas, Ramon, Hidrologia Subterranea, Barcelona: Ed. Omega, 1983.

- [12] Richards, Colin Scott, Calcium Carbonate Formation in Water Distribution Systems and Autogenous Repair of Leaks by Inert Particle Clogging, Blacksburg, VA - USA: Thesis (Master of Science In Civil and Environmental Engineering) Virginia Polytechnic Institute and State University, 2016.
- [13] Kelton, Ken. F; Greer, Alan. L., Biomineralization. Nucleation in Condensed Matter, 1 ed., vol. 15, Pergamon, 2010, pp. 640-651.
- [14] Lamghari, M.; Almeida, M. J.; Berland, S.; Huet, H.; Laurent, A.; Milet, C.; Lopez, E., "Estimulation of Bone Marrow Cells and Bone Formation by Nacre: In Vivo And In Vitro Studies," *Bone*, vol. 25, n° 2, Supplement August, p. 91S–94S, 1999.
- [15] Schaffer, Tilman E.; Ionescu-Zanetti, Cristian; Proksch, Roger; Fritz, Monika; Walters, Deron A.; Almqvist, Nils; Zaremba, Charlotte M.; Belcher, Angela M.; Smith, Bettye L.; Stucky, Galen D.; Morse, Daniel E.; Hansma, Paul K., "Does Abalone Nacre Form by Heteroepitaxial Nucleation or by Growth through Mineral Bridges?," *Chem Mat.*, vol. 9, pp. 1731-1740, 1997.
- [16] Saruwatari, Kazuko; Matsui, Tomoyuki; Mukai, Hiroki; Nagasawa, Hiromichi; Kogure, Toshihiro, "Nucleation and growth of aragonite crystals at the growth front of nacres in pearl oyster, Pinctada fucata," *Biomaterials*, vol. 30, p. 3028–3034, 2009.
- [17] Chang, Raymond ; Goldsby, Kenneth A, Química, Mc Graw Hill, 2013.
- [18] Daher, J.S., Avaliação de incrustação de sais inorgânicos em reservatórios inconsolidados através da simulação numérica, Macaé/RJ: Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2003.
- [19] Serra, A.A.; Barboza, J.C.S., "Fundamentos da Condutimetria Arquivo e-Disciplinas," [Online]. Available: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5673173/mod_resource/content/1/Condutimet ria.pdf. [Acesso em 29 Março 2021].
- [20] Carvalho, D.O. UNESP, "Aula 24 Força de Lorentz," [Online]. Available: http://www.unespeletromag.com/pdf/eletromag1aula24.pdf. [Acesso em 29 março 2021].
- [21] Brescansin, L.M. UNICAMP, "Aula-03-F328-2S-2013.pdf," [Online]. Available: https://sites.ifi.unicamp.br/f328/files/2013/08/Aula-03-F328-2S-2013.pdf. [Acesso em 29 março 2021].
- [22] Fontana, E. UFPE, "ELETROMAGNETISMO PARTE 1," janeiro 2011. [Online]. Available: http://lsi.fotonica.ufpe.br/fontana/Eletromagnetismo1/EletromagnetismoWebPart01/ma g1cap5.htm. [Acesso em 29 março 2021].
- [23] Lab. Eleletricidade e Magnetismo USP, "Lei da Indução de Faraday," 19 junho 2010.
 [Online]. Available: http://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2010-

2%20FFI0106%20LabFisicaIII/11-LeideInducaodeFaraday.pdf. [Acesso em 29 março 2021].

- [24] Graça, C. UFSM, "Leis de Ampère. Biot-Savart e Gauss," 5 setembro 2012. [Online]. Available: http://coral.ufsm.br/cograca/graca7_2.pdf. [Acesso em 29 março 2021].
- [25] G. Darrigran e E. Drago, "Invasion of the exotic freshwater mussel Limnoperna fortunei (Dunker, 1857) (Bivalvia: Mytilidae) in South America.," *The Nautilus*, vol. 114, nº 2, p. 69-73, 2000.
- [26] G. Darrigran e C. Damborenea, Bio-invasón del mejillón dorado en el continente americano, Buenos Aires: EDULP, 2006.
- [27] Dunker, G., "Mytilacea nova collections Cumingianæ," *Proceedings of the Zoological Society of London*, pp. 24: 358-366, 1857.
- [28] M. Oliveira, D. F. Calheiros, C. M. Jacobi e S. K. Hamilton, "Abiotic factors controlling the establishment and abundance of the invasive golden mussel L. fortunei," *Biol Invasions*, vol. 13, pp. 717-729, 2011.
- [29] Boltovskoy, Demetrio; Morton, Brian; Correa, Nancy; Cataldo, Daniel; Damborenea, Cristina; Penchaszadeh, Pablo E.; Sylvester, Francisco, "Reproductive Output and Seasonality of Limnoperna fortunei," *Springer International Publishing Switzerland*, n° 10 Limnoperna fortunei, Invading Nature - Springer Series, pp. 77-103, 2015.
- [30] Pessotto, M. A.; Nogueira, M. G., "More than two decades after the introduction of Limnoperna fortunei (Dunker 1857) in La Plata Basin," *Brazilian Journal of Biology*, vol. 78, nº 4, pp. 773-784, 2018.
- [31] Barbosa, Newton P. U.; Silva, Fabiano A.; Oliveira, Márcia Divina de; Neto, Miguel Arcanjo dos Santos; Carvalho, Marcela David de; Cardoso, Antônio Valadão, "Limnoperna fortunei (Dunker, 1857) (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae): first record in the São Francisco River basin, Brazil," *The journal of biodiversity data*, vol. 12, nº 1, pp. 1-6, 2016.
- [32] D. Boltovskoy, B. Morton, N. Correa, D. Cataldo, C. Damborenea, P. E. Penchaszadeh e F. Sylvester, "Reproductive Output and Seasonality of Limnoperna fortunei," *Springer International Publishing Switzerland*, n° 10 Limnoperna fortunei, Invading Nature -Springer Series, pp. 77-103, 2015.
- [33] E. Oliveira-Filho, N. Caixeta, N. Simplício, S. Sousa, T. Aragão e D. Muniz, "Implications of water hardness in ecotoxicological assessments for water quality regulatory purposes: a case study with the aquatic snail Biomphalaria glabrata (Say, 1818)," *Brazilian Journal of Biology*, vol. 74, nº 1, pp. 175-180, 2014.
- [34] Oliveira, Márcia Divina de, "Ocorrência e Impactos do Mexilhão Dourado (Limnoperna fortunei, Dunker 1857) no Pantanal Mato-Grossense," *Embrapa Pantanal*, vol. 38 Circular Técnica, nº 1, 2003.

- [35] Lodge, D.M.; Stein, R.A.; Brown, K.M.; Covich, A.P.; Bronmark, C.; Garvey, J.; Klosiewskt, S.P., "Predicting impact of freshwater exotic species on native biodiversity: Challenges in spatial scaling," *Australian Journal of Ecology*, vol. 23, nº 1, pp. 53-67, 1998.
- [36] Xu, Mengzhen; Darrigran, Gustavo; Wang, Zhaoyin; Zhao, Na; Chieh, Cheng Lin; Pan, Baozhu, "Experimental study on control of Limnoperna fortunei biofouling in water transfer tunnels," *Journal of Hydro-environment Research*, vol. 9, pp. 248-258, 2015.
- [37] Alvarenga, Lívia Alves; Martins, Maria Paulete Pereira; Cuartas, Luz Adriana; Penteado, Vinicius Alves; Andrade, Alexandra, "Study of the quality and quantity of waters of a tributary watershed of Paraíba do Sul river- São Paulo, after environmental preservation actions," *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, vol. 7, nº 3, pp. 228-240, 2012.
- [38] Silva, D. O.; Carvalho, A. R. P., "Kurita Soluções de Engenharia para Tratamento de Águas Industriais - Abrandamento," OWN Web e Mobile, 28 Janeiro 2015. [Online]. Available: http://kurita.com.br/index.php/artigos-tecnicos/abrandamento/. [Acesso em 29 Março 2021].
- [39] Y. L. Cho, C. Fan e B. Choi, "Theory of Electronic Anti-Fouling Technology," Int. Comm. Heat Mass Transfer, vol. 24, nº 6, pp. 757-770, 1997.
- [40] V. Achal e A. Mukherjee, "A review of microbial precipitation for sustainable construction," *Construction and Building Materials*, vol. 93, pp. 1224-1235, 2015.
- [41] N. Jiang, H. Yoshioka, K. Yamamoto e K. Soga, "Ureolytic activities of a ureaseproducing bacterium and purified urease enzyme in the anoxic condition: Implication for subseafloor sand production control by microbially induced carbonate precipitation (MICP)," *Ecological Engineering*, vol. 90, pp. 96-104,, 2016.
- [42] A. R. A. Piratoba, H. M. C. Ribeiro, G. Morales e W. G. Gonçalves, "Characterization of water quality parameters in the port area of Barcarena, PA, Brazil," *Ambiente & Água An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, vol. 12, pp. 435-456, 2017.
- [43] Catli, Yasemin, Studying Electric Field Effect On Water By Analysing The Instrument Hydronic, Trento: Thesis (Master in Nano-Micro Electromechanical Systems), Faculty of Mathematical, Physical and Natural Sciences - University of Trento, Italy, 2009.
- [44] Cho, Young I.; Lee, SungHyuk; Kim, Wontae; Suh, Sangho, "Physical Water Treatment For The Mitigation Of Mineral Fouling In Cooling-Tower Water Applications," em ECI Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications, Santa Fe, USA, 2003.
- [45] Patton, M. P.; Alley, D. W., A Field Evaluation of Chemical and Pulsed Power Water Treatment (IWC-09-60), Essex - USA, 2006.
- [46] Comissão de Estudo de Produtos químicos para Saneamento básico, água e esgoto, "ABNT - Produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano,"

AgenciaDigitalProvnet,2014.[Online].Available:http://www.abnt.org.br/noticias/3418-produtos-quimicos-utilizados-no-tratamento-de-
agua-para-consumo-humano. [Acesso em 2 4 2021].[Online].Available:

[47] Vogel, A. I., Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis, Londres: Longman Group Limited, 1981.