



**XVI CONBRAVA - CONGRESSO BRASILEIRO DE REFRIGERAÇÃO, AR-CONDICIONADO, VENTILAÇÃO, AQUECIMENTO E TRATAMENTO DO AR**  
São Paulo Expo - 10 a 13 de setembro de 2019

## **DETERMINAÇÃO DE ÍONS CLORETO UTILIZANDO SENSORES ELETROQUÍMICOS EM AMOSTRAS DE RESFRIAMENTO**

**Ilka Maria De Oliveira Santi, Fernando Luís De Almeida, Magda Dias  
Gonçalves Rios, Edson Catulo Bento Da Silva**

### **RESUMO**

Grande parte dos sistemas de refrigeração e climatização são de expansão indireta, ou seja, utilizam a água gelada como fluido intermediário (sistema *chiller*). A água é responsável pela troca térmica em diversos processos industriais e também em sistemas para conforto e, para torná-la adequada a esses processos, diversos tratamentos lhe são aplicados, como clarificação, controles de pH e microbiológico, adição de inibidores de corrosão, agentes anti-incrustantes, cloração, dentre outros. Devido ao tratamento da água com hipoclorito de sódio (NaClO) e outros produtos, a presença de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) começa a atuar e contribuir de modo significativo para a corrosão de tubulações e partes importantes do sistema de refrigeração. Esta pesquisa visa o desenvolvimento de um protótipo de sensor integrado em uma pastilha de alumina para a medição cronoamperométrica *in vitro* de íons cloreto (amostras de água de refrigeração). Objetiva-se aumentar o grau de confiabilidade do sistema *chiller* por meio da indicação de medidas adequadas de controle, com dosagem mais precisa das substâncias responsáveis pela qualidade da água. Isso é de vital importância para diversos sistemas de refrigeração, evitando assim futuros prejuízos financeiros e ao meio ambiente.

**Palavras-chave:** Medição eletroanalítica. Águas de refrigeração e caldeiras. Interferentes. Meio ambiente. HVAC&R.

### ABSTRACT

Most cooling and air conditioning systems are indirectly expanded, that is, they use cold water as an intermediate fluid (chiller system). Water is responsible for heat exchange in various industrial processes and also in comfort systems and, to make it suitable for those processes, several treatments are applied to it, such as clarification, pH and microbiological control, addition of corrosion inhibitors, antifouling agents, chlorination, among others. Due to the water treatment with sodium hypochlorite (NaClO) and other products, the presence of chloride ions (Cl<sup>-</sup>) begins to act and contribute significantly to the corrosion of pipes and important parts of the refrigeration system. This research aims at developing a prototype sensor integrated in the same alumina tablet for the in vitro chronoamperometric measurement of chloride (samples of cooling water). The aim is to increase the reliability of the chiller system through adequate control measures, and most accurate dosage of the substances responsible for water quality. This is of utmost importance for several refrigeration systems, thus avoiding future financial and environmental losses.

**Keywords:** Electroanalytical measurement. Cooling water and boilers. Interferences. Environment. HVAC & R.

## 1 INTRODUÇÃO

O problema da corrosão metálica é significativo: estima-se que aproximadamente 5 % da receita da indústria são gastos na prevenção e na manutenção de produtos ou de equipamentos perdidos por efeitos da corrosão. [2]

Alguns sistemas de climatização de grande porte utilizam a água em seu processo térmico (*chillers*) e cobre (Cu) para a confecção de suas tubulações, trocadores de calor e torres de resfriamento. Devido ao tratamento da água com hipoclorito de sódio (NaClO) e outros produtos, a presença de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) começa a atuar e contribuir significativamente para a corrosão por pites das tubulações e partes importantes do sistema.

Neste trabalho, um protótipo de sensor integrado em uma pastilha de alumina está em desenvolvimento para a medição cronoamperométrica *in vitro* de íons cloreto (amostras de água de refrigeração). Desta forma, aumenta-se o grau de confiabilidade do sistema chiller.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa é a aplicação de um protótipo de macro sensor integrado para a medição de íons cloreto em concentrações micromolares, analisando a influência de algumas espécies interferentes presentes nas amostras de água de refrigeração.

### 2.2 Objetivos específicos

- Desensolver o sensor integrado com três eletrodos: (a) eletrodo planar de referência em estado sólido (com 0,001 mm<sup>2</sup> de área); (b) eletrodo auxiliar de platina (0,006 mm<sup>2</sup> de área); e (c) eletrodo de medição prata-paládio dopado com cloreto (0,012 mm<sup>2</sup> de área).
- Empregar o analisador eletroquímico Autolab PGSTAT302N e o software Nova 2.1 para estudar quantitativamente a medição cronoamperométrica *in vitro* do íon cloreto.
- Validar o protótipo do sensor integrado na medição de íons cloreto.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Materiais

Nesta pesquisa, os principais materiais utilizados são: cabos de com conexão P2, com malha e duas vias; eletrodos planares em substrato de alumina; cola de prata polimérica; o selante SU-8, Araldite Profissional, tubo de PVC com 5 mm de diâmetro fita isolante líquida, eletrodo de referência Ag/AgCl 3 M KCl, contra-eletrodo de platina.

### 3.2 Produtos e reagentes químicos

Para os testes eletroquímicos, de limpeza, medição e deposição, foram utilizadas as seguintes soluções:

- Água DI (deionizada).
- $N_3$  - gás nitrogênio.
- $H_2SO_4$ , 3 mol  $L^{-1}$  98 %- para limpeza física.
- $HNO_3$  0,05 mol  $L^{-1}$  e  $H_2O_2$  0,2 mol  $L^{-1}$  - para limpeza eletroquímica.
- KCl 0,5 mol  $L^{-1}$  – Para deposição de cloreto
- $KNO_3$  0,5 mol  $L^{-1}$  – Para medição eletroquímica
- 1,2 Diaminobenzeno - Polímero para deposição.

### 3.3 Equipamentos

Como equipamentos, temos:

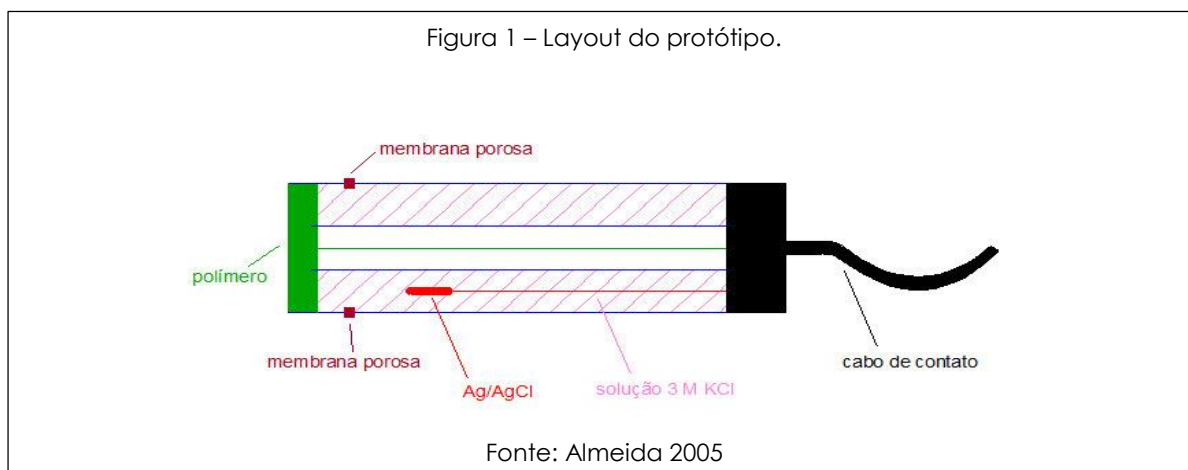
- Hotplate Velp, modelo ARE.
- Multímetro digital Minipa, modelo: ET2042C.
- Agitador eletromagnético Basi, modelo C-3 Cell Stand.
- Analisador eletroquímico AutoLab PGSTAT302N.
- Computador com software Nova 2.1 instalado.

### 3.2 Método e técnicas eletroquímicas

O método eletroquímico estuda reações químicas de oxirredução e os fenômenos de transferência de elétrons nas transformações de energia. [3]. O método eletroquímico pode ser utilizado em processos analíticos, de limpeza eletroquímica e deposição de espécies químicas na construção dos sensores. No âmbito da eletroquímica analítica, a cronoamperimetria é a técnica eletroquímica que permite a medição da corrente com relação a um potencial constante e aplicado em função do tempo. Nestas circunstâncias, a amplitude da corrente elétrica é determinada pela concentração da espécie analisada [4]. Além da técnica cronoamperimetria, também foi utilizada a técnica voltametria cíclica e linear.

## 4 DESENVOLVIMENTO

Para a montagem do protótipo, inicia-se aplicando verniz SU-8. Em seguida, faz-se a conexão elétrica entre os eletrodos e o cabo de comunicação por meio da cola de prata. Seguem os testes de continuidade entre eletrodos e cabo de alimentação, a aplicação de Araldite profissional sobre a conexão, o encapsulamento com fita isolante líquida e, por fim, um novo teste de continuidade.



Concluídas essas etapas, seguem-se as limpezas: grosseira, fina e química; grosseira (com lixa fina); fina (com alumina coloidal 0,05  $\mu\text{m}$ ) aplicada com pincel em movimento de 8 por 70 vezes e limpeza química, com aplicação de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com 3 mol  $\text{L}^{-1}$  98%) por 100 segundos, e enxágue com água desionizada (DI), e secagem com gás nitrogênio ( $\text{N}_3$ ).

A etapa seguinte é efetuar a limpeza eletroquímica, que consiste em montar o arranjo experimental com o contra-eletródo, o eletródo de referência e o eletródo de trabalho (protótipo), imersos em solução de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  – 0,005 mol L +  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 0,2 mol L de modo equidistantes, com a solução sendo agitada em 800 rpm. Com o auxílio do AutoLab e do software Nova 2.1, aplica-se o potencial elétrico de 4mV por 600 segundos.

Figura 3 – Capela e analisador eletroquímico



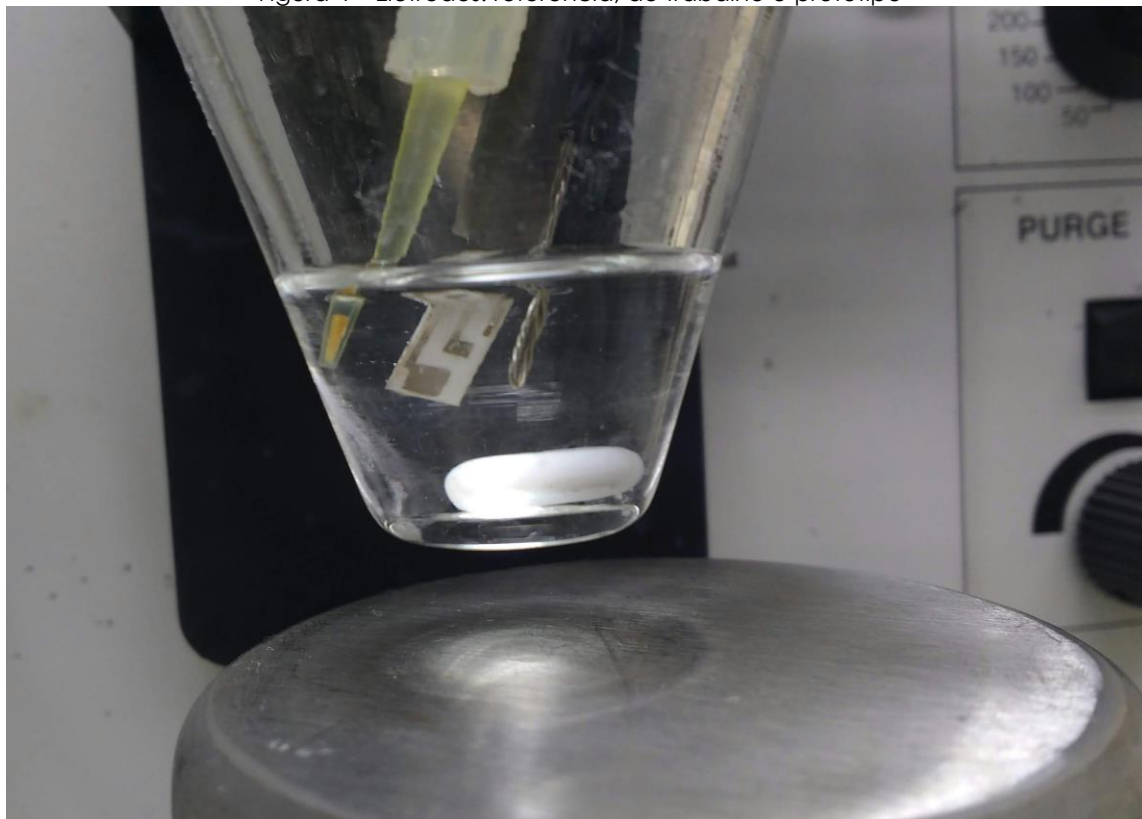
Fonte: Próprio autor. 2019

Figura 4 - Foto dos sensores equidistantes



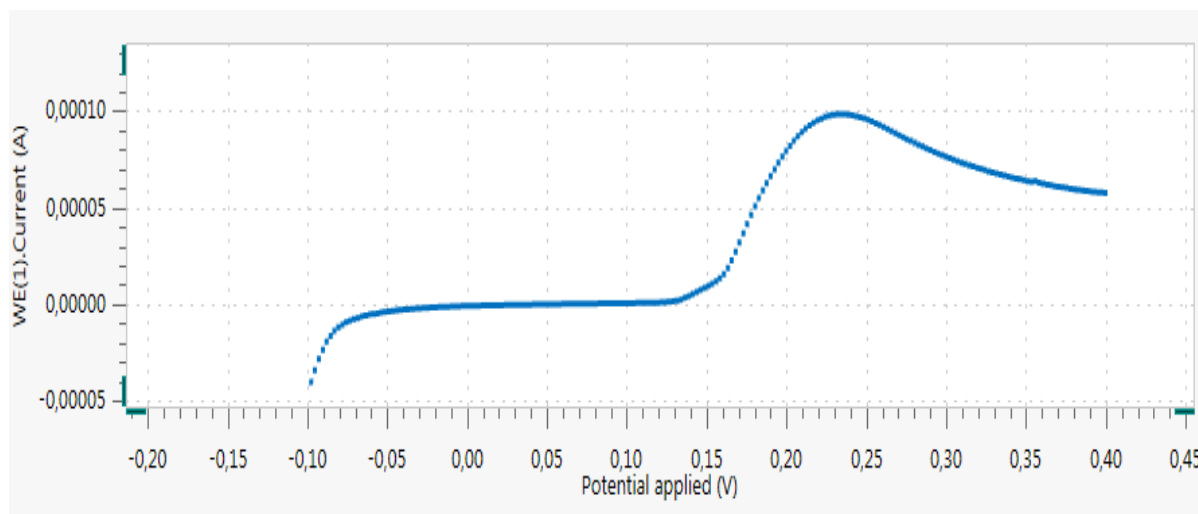
Fonte: Próprio autor. 2019.

Figura 4 – Eletrodos: referência, de trabalho e protótipo



Fonte: Proprio autor. 2019.

Gráfico 1 - Limpeza eletroquímica

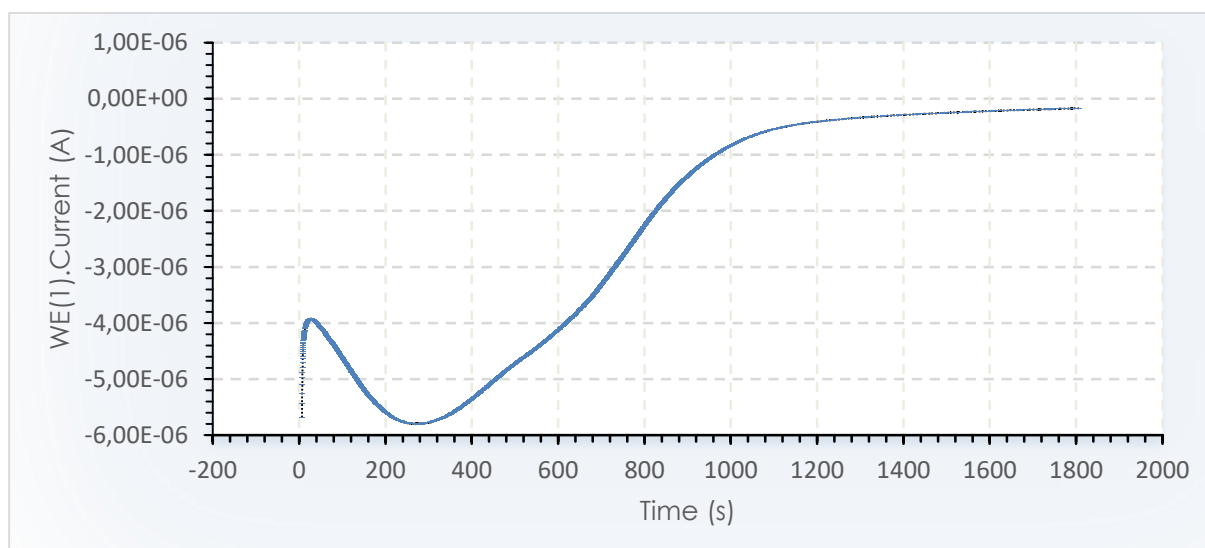


Fonte: Proprioautor, 2019

Após a limpeza eletroquímica, foi efetuado o primeiro teste de medição cronoamperiométrica de íons cloreto, que consistiu na utilização da solução de 5 mL de  $\text{KNO}_3$  – 0,5 mol L para a estabilização do sensor, com 60 segundos em giro de 600 rpm e pausa de 600 segundos para estabilização.

Após a estabilização, testamos a aplicação de 0,5 mL de KCL – 0,5 mol, agito da solução em 600 rpm por 60 segundos, por 10 medições, como mostra o gráfico a seguir:

Gráfico 2 – Picos de Cloreto em função do tempo

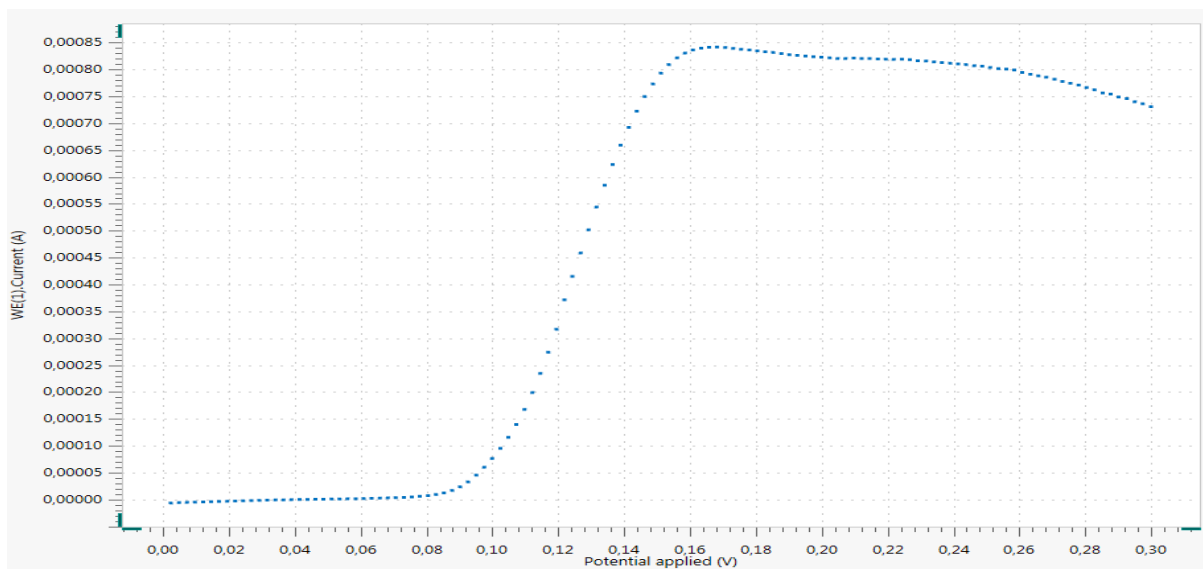


Fonte: Proprio autor, 2019

Para aumentar a seletividade, foi utilizada a técnica cronoamperiométrica para deposição de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), em uma solução de 5 mL de  $\text{KNO}_3$  – 0,5

mol L, aplicando 0,1 mV durante 900 segundos, com a solução em estado estacionário, o gráfico a seguir mostra esse efeito.

Gráfico 3 - Deposição eletroquímica de cloreto.

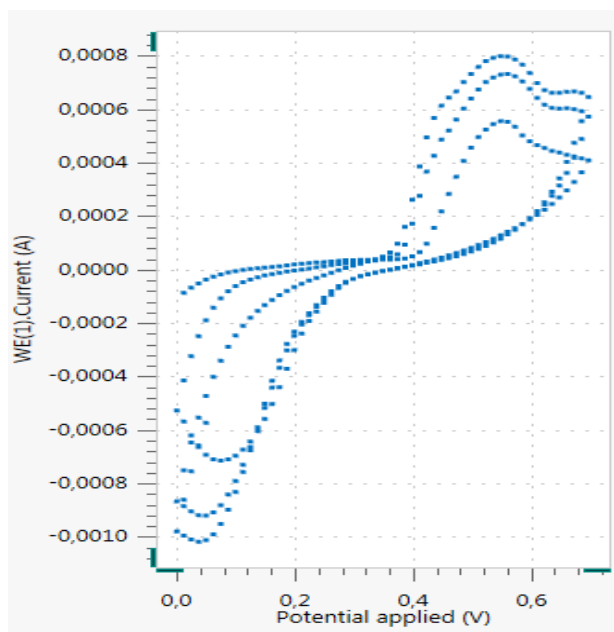


Fonte: Proprio autor, 2019

A fim de aumentar a seletividade com relação ao cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), efetuou-se a deposição eletroquímica do polímero 1,2 DAB (Diaminobenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ )).

Em uma solução de 5 mL de  $\text{KNO}_3$  – 0,5 mol L e 60  $\mu\text{g}$  de 1,2 DAB com uma velocidade de varredura de 2mV por segundo, mostrado no gráfico a seguir:

Gráfico 4 – Eletrodeposição do polímero 1,2 DAB

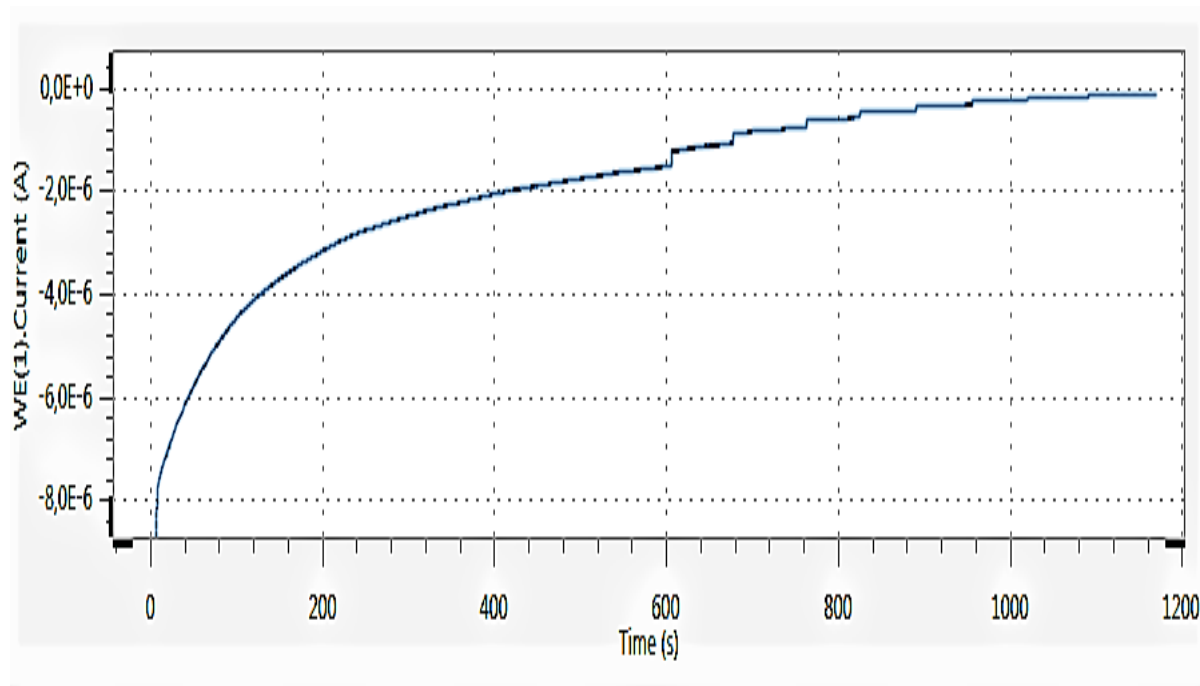


Fonte: Proprio autor, 2019



Foram efetuadas novas medições após a deposição do polímero, com o mesmo método anterior: em 600 rpm de giro, 60 segundos de descanso, aplicamos 0,5 mL de KCL – 0,5 mol, repetindo por 10 vezes.

Gráfico 5 - Medição de cloreto pós deposição de cloreto e do polímero 1,2 DAB



Fonte: Proprio autor, 2019

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a utilização das técnicas eletroquímicas, fica claro que é possível efetuar medições *in situ* dos elementos presentes nas águas de refrigeração, com resposta rápida e com uma precisão maior do que a exigida pelos fabricantes, que é de em média 0,5 ppm.

Os estudos resultados obtidos mostram que, mesmo com a deposição de cloreto e do polímero 1,2 DAB, o macroeletrodo apresentou um sinal de saturação, ou seja, depois de uma quantidade de medições, não conseguiu reproduzir qualitativamente o sinal de corrente com a mesma amplitude.

## 6 CONCLUSÕES PARCIAIS

A conexão elétrica está de acordo com o previsto, o encapsulamento pode ser melhorado com outros materiais.

Após os testes, a seletividade com relação ao cloreto se mostrou positiva, porém, o protótipo, mesmo com a eletrodeposição de cloreto e do polímero 1,2 DAB, não manteve o sinal reprodutivo, ou seja, o eletrodo não manteve o padrão de resposta a íons cloreto. Conforme se aumentava a dosagem, diminuía a amplitude da corrente.

## 6 OBJETIVOS FUTUROS

- Efetuar testes com outros tipos de polímeros para manter o sinal reprodutivo e com maior confiabilidade.
- Testar mais materiais para o encapsulamento do protótipo.
- Efetuar teste de condição próxima do real, acoplado-o em um protótipo de torre de arrefecimento.

## AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Tecnologia de Itaquera 'Professor Miguel Reale' (Fatec Itaquera), pelo incentivo pesquisas e ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), pela disponibilização de insumos e equipamentos para o desenvolvimento desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

[1] Almeida, F. L. **Desenvolvimento de um sensor eletroquímico planar modificado com 1-2 Diaminobenzeno (1-2 DAB) para a monitoração de nitrito por FIA-automatizada**. Orientador: Sebastião Gomes dos Santos Filho. 2009. 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

[2] Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D.G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011, 844 p.

[3] Gentil, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 360 p.

[4] Pacheco, W. F.; Semaan, F.S.; Almeida, V.G.K.; Ritta, A.G.S.L.; Aucélio, R.Q. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Rev. Virtual Quím.**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.