

AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA SISTEMAS DE
RESFRIAMENTO INDUSTRIAL OPERANDO COM CICLO ELEVADO DE
CONCENTRAÇÃO

Eduardo Alencar de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D. Sc.

Prof^ª. Eliane D'Elia, D. Sc.

Dr^ª. Leila Yone Reznik, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2007

DE SOUZA, EDUARDO ALENCAR

Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração [Rio de Janeiro] 2007

X. 114 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Sistemas de Resfriamento
2. Ciclo de Concentração
3. Inibidores de Corrosão
4. Efeito Sinérgico

I. COPPE/UFRJ

II. Título (Série)

“É melhor estar preparado para uma oportunidade e não ter nenhuma,
do que ter uma oportunidade e não estar preparado”.

(Whitney Young Jr.)

A Deus, por sempre estar presente em minha vida, iluminando meu caminho.

A meus pais, João Baptista e Francisca, pelo amor, carinho, dedicação e incentivo. Sem vocês, nada disso seria possível!

A meu irmão, Anderson, pelo amor, pela amizade, pelo companheirismo e pela confiança. Jamais esquecerei do seu apoio e incentivo!

À minha namorada, Viviane, que, com seu amor, carinho, compreensão, motivação e fé sempre me incentivou a estudar. Agradeço por me ensinar a ser uma pessoa melhor!

Agradecimentos:

Aos meus **familiares** pela amizade e incentivo, bem como pelo amor que nos une.

Ao professor **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes** pela dedicação, orientação, amizade e confiança demonstrada durante todo o período de trabalho.

Ao professor **Lúcio Sathler** pela orientação e dedicação prestada durante todo este trabalho. Agradeço, também, pela amizade e confiança depositada nesses anos.

Ao professor **Luiz Roberto Martins de Miranda** pela colaboração prestada, pela amizade e otimismo dispensados em vários momentos.

À professora **Eliane D'Elia** pela colaboração e discussão do tema desta tese.

À engenheira **Leila Yone Reznik** pela amizade e dedicação prestada durante todo este trabalho, bem como pela colaboração e discussão do tema desta tese.

Ao professor **Alysson Helton Santos Bueno** pela amizade e incentivo indispensáveis.

Aos técnicos **Flávio** e **Alecir** pela amizade, colaboração e momentos de descontração, fundamentais na realização dos experimentos.

Aos meus amigos do laboratório de corrosão **Carlos, Daniel, Dayanne, Elisabeth, Leandro, Jaqueline, Jéssica, Jefferson, João Carlos, Roane, Vítor** agradeço toda amizade, apoio e incentivo durante todo este período.

Aos meus amigos **Adélson, Bruno, Carlos Eduardo, Fernando, Luciano, Paulo e Jônatas** pelo incentivo e pelas horas de descontração compartilhadas.

A **CAPES** pelo auxílio financeiro prestado.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO EM SISTEMAS DE
RESFRIAMENTO INDUSTRIAL OPERANDO COM CICLOS DE
CONCENTRAÇÃO ELEVADOS

Eduardo Alencar de Souza

Fevereiro/2007

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente trabalho procurou-se avaliar o comportamento de uma mistura de inibidores na razão 6:4:1:1 (MoO_4^{2-} / HEDP / PO_4^{3-} / Zn^{2+}) diante de um meio com elevado ciclo de concentração (1050 ppm Cl^- e 450 ppm Ca^{2+}). O aumento dos ciclos de concentração nos sistemas de resfriamento industrial é mencionado na literatura, pois são realizados na reutilização da água para fins industriais, diminuindo a quantidade de purgas e o consumo de água tratada. No entanto, o aumento do número de ciclos de concentração provoca um aumento na concentração dos sais dissolvidos e impurezas, ocasionando corrosão, incrustações e depósitos nas tubulações, trocadores de calor e torres de resfriamento. Neste caso, estudou-se a agressividade dos íons cloreto (Cl^-) e cálcio (Ca^{2+}) sobre a mistura de inibidores proposta nas temperaturas de 40°C e 60°C.

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram medidas de potencial a circuito aberto, polarização anódica e catódica, polarização linear e perda de massa. Os resultados mostraram que a mistura de inibidores conferiu proteção adequada ao aço-carbono em baixas concentrações diante da elevada agressividade do meio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF CORROSION INHIBITORS IN COOLING WATER SYSTEMS
OPERATING WITH HIGH CONCENTRATION CYCLES

Eduardo Alencar de Souza

February/2007

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

In this work the behavior of an inhibitors mixture containing 6:4:1:1 in ratio (MoO_4^{2-} / HEDP / PO_4^{3-} / Zn^{2+}) in the presence of high concentration cycles (1050 ppm Cl^- e 450 ppm Ca^{2+}) cooling water was studied. The increase of concentration cycles in cooling water systems is mentioned in the literature as a consequence of water recycle routines, decreasing the number of blowdown procedures and reduced consumption of water. The use of high concentration cycles drives to a dramatic increase of dissolved salts and suspended solids in cooling water, causing high corrosion rates, as long as incrustations and deposits in pipelines and heat exchangers. In this case, the aggressiveness in a high Cl^- and Ca^{2+} cooling water using the inhibitors mixture mentioned at 40°C and 60°C temperatures are studied.

The electrochemical techniques used in this work were open circuit potential measurements, anodic and cathodic polarization, linear polarization and weight loss. The results showed that inhibitors mixture provided an adequate protection of carbon steel at low concentrations despite the aggressiveness of the water.

ÍNDICE ANALÍTICO

| | PÁGINA |
|--|----------|
| CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| II.1 – CARACTERÍSTICA DA ÁGUA..... | 4 |
| II .1.1 – Soluções e Solubilidade..... | 4 |
| II .1.2 – Alcalinidade da Água..... | 5 |
| II .1.3 – Dureza da Água | 7 |
| II.2 – SISTEMA DE RESFRIAMENTO | 9 |
| II .2.1 – Sistema Fechado com Recirculação | 10 |
| II .2.2 – Trocadores de Calor..... | 11 |
| II .2.3 – Torres de Resfriamento..... | 15 |
| II .2.4 – Balanços Materiais em Sistemas de Resfriamento | 16 |
| II.3 – CORROSIVIDADE DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO..... | 18 |
| II.3.1 – Gases Dissolvidos | 18 |
| II.3.2 – Sais dissolvidos..... | 20 |
| II.3.3 – Sólidos Suspensos..... | 21 |
| II.3.4 – Crescimento Biológico | 22 |
| II.3.5 – Efeito do pH..... | 22 |
| II.3.6 – Temperatura | 23 |
| II.3.7 – Velocidade de Circulação | 24 |
| II.4 – PRINCIPAIS PROBLEMAS ENCONTRADOS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO | 25 |
| II.4.1 – Corrosão em Sistemas de Resfriamento..... | 26 |
| II.4.2 – Incrustações em Sistema de Resfriamento..... | 28 |
| II.4.3 – Depósitos em Sistemas de Resfriamento | 38 |

| | |
|--|-----------|
| II.5 – CONTROLE DA CORROSÃO, INCRUSTAÇÃO E DEPÓSITOS | 41 |
| II.5.1 – Inibidores de Corrosão | 41 |
| II.5.2 – Sinergismo entre os Inibidores | 43 |
| II.5.3 – Eficiência do Inibidor | 44 |
| II.5.4 – Inibidores de Incrustação | 44 |
| II.5.5 – Biocidas e Biodispersantes | 45 |
| II.6 – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS | 46 |
| II.6.1 – Medidas de Potencial em Circuito Aberto | 46 |
| II.6.2 – Curvas de Polarização Anódica e Catódica | 47 |
| II.6.3 – Método de Polarização Linear | 48 |
| II.7 – CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS INIBIDORES | 51 |
| II.8 – CICLOS DE CONCENTRAÇÃO | 61 |
| CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS | 64 |
| III.1 – MATERIAIS UTILIZADOS | 64 |
| III.1.1 – Materiais | 64 |
| III.1.2 – Reagentes Utilizados | 65 |
| III.1.3 – Sistema de Circuito Fechado (Loop) | 66 |
| III.1.4 – Corpos-de-prova e referência no circuito fechado | 68 |
| III.1.5 – Equipamentos empregados para medição e controle | 69 |
| III.2 – METODOLOGIA UTILIZADA | 69 |
| III.2.1 – Preparo da solução | 69 |
| III.2.2 – Condições Experimentais | 70 |
| III.2.3 – Medições efetuadas | 71 |
| III.2.3.1 – Medidas de potencial em Circuito Aberto | 71 |
| III.2.3.2 – Curvas de Polarização | 71 |
| III.2.3.3 – Método de Polarização Linear | 71 |
| III.2.3.4 – Perda de Massa | 72 |

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 73 |
| IV.1 – POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO | 73 |
| IV.1.1 – Temperatura de 40°C..... | 73 |
| IV.1.2 – Temperatura de 60°C..... | 74 |
| IV.2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO | 76 |
| IV.2.1 – Efeito do Tempo de Imersão | 76 |
| IV.2.2 – Efeito da Concentração de Inibidores | 81 |
| IV.3 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR..... | 86 |
| IV.4 – PERDA DE MASSA..... | 92 |
| CAPÍTULO V – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 95 |
| V.1 – MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR..... | 95 |
| V.2 – PERDA DE MASSA | 97 |
| V.3 – POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO | 99 |
| V.4 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO | 102 |
| V.4.1 – Efeito do Tempo de Imersão | 102 |
| V.4.2 – Efeito da Concentração de Inibidores..... | 104 |
| CAPÍTULO VI – CONCLUSÃO | 108 |
| CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 110 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Há hoje no mundo uma grande discussão a respeito da disponibilidade hídrica nas diferentes regiões do planeta. Mesmo havendo um saldo positivo na disponibilidade hídrica mundial, ocorre que esta disponibilidade não está distribuída de forma uniforme [1]. Somando a este fato ‘estrutural’ da disponibilidade hídrica mundial, a ocupação do homem no planeta ocorreu de forma desigual, gerando aglomerações urbanas crescentes em regiões de capacidade hídrica limitada, alterando as bacias hidrográficas ali existentes e saturando seus mananciais.

O grande desafio que as indústrias encontram nos dias atuais é usar a escassa água em seus processos produtivos, levando em consideração a crescente contaminação dos mananciais urbanos e as legislações ambientais, que regulam o uso prioritário em momento de escassez (Lei Federal 9433/97). No Brasil, as indústrias de refino de petróleo têm buscado práticas ambientais que visam adequá-las à situação de regulação ambiental pelos órgãos governamentais.

A principal função da água nas refinarias de petróleo é a de resfriamento, e o uso de circuitos de resfriamento fechados, que promove a recirculação dessas águas, pode reduzir a quantidade de água captada em mais de 90%, assim como também acarretará a quantidade de efluentes produzidos. [2].

No sistema de resfriamento em circulação semi-aberta – que costuma ser chamado de ciclo fechado pelas características de recirculação de água, apesar de não ser propriamente fechado – a água, depois de utilizada no condensador, é resfriada por uma corrente ascendente de ar (fluxo contracorrente) em uma torre de resfriamento conhecida como torre úmida, sendo então recirculada. Uma parte da vazão de água de resfriamento é perdida nas torres por evaporação, arraste na corrente de ar e purga (descarga de fundo).

Este tipo de sistema de resfriamento representa um consumo de água bastante considerável, pois a maior parte do que é captado evapora, necessitando de uma reposição contínua – denominada de água de make-up. Além disso, devido às perdas por evaporação que ocorrem nas torres úmidas, os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , presentes naturalmente na água, aumentam suas concentrações no líquido recirculante, até alcançar seu limite de solubilidade. A partir daí, começam a ocorrer incrustações, que diminuem a eficiência da troca de calor. Para evitar estas incrustações, parte do líquido recirculante é constantemente purgado, de forma que a concentração de sais não chegue ao ponto de saturação. Porém, com um tratamento adequado, esta água de purga pode ser reciclada e voltar para a torre, reduzindo a necessidade de captação de água de reposição e seu tratamento.

Este procedimento de reutilizar ou recircular a água no processo é denominado de ciclo de concentração. Atualmente, grande parte dos sistemas de resfriamentos industriais utiliza ciclos de concentração na faixa de 3,0 a 7,0. As águas com baixas concentrações de íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) ou águas moles tendem ser mais corrosiva ao metal, enquanto que, águas com elevadas concentrações de íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) ou águas duras tendem a formar de incrustações e depósitos. Portanto, para se estabelecer um ciclo de concentração no sistema de resfriamento, é necessário conhecer a qualidade da água de reposição e as condições de operação do processo.

Porém, a elevação do ciclo de concentração nos sistemas de resfriamento industrial causa um aumento significativo no processo corrosivo e na formação de depósitos. Então, a utilização de tratamentos químicos adequados (como inibidores de corrosão, inibidores de depósitos, dispersantes e biocidas) e pré-tratamentos (como abrandamento, ajuste de pH e outras técnicas) também são fundamentais para a definição do ciclo de concentração.

Neste sentido, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com intuito de reduzir a concentração de inibidores sem ocasionar perda na eficiência de proteção da superfície metálica. Atualmente, a forma mais eficaz para realizar esta proteção tem sido a combinação de inibidores, dispersantes e biocidas. As principais vantagens deste método são:

- A redução da concentração de inibidores, dispersantes e biocidas, devido ao sinergismo existente entre eles;
- A redução de produtos químicos nos efluentes do processo, conforme vigora a legislação ambiental;
- A redução do custo operacional, tanto no tratamento químico quanto no tratamento de efluentes.
- A obtenção de um tratamento eficaz, com diminuição na formação de pites.

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento entre os inibidores anódicos (MoO_4^{2-} e PO_4^{3-}) e a mistura sinérgica com características catódicas (HEDP - Zn) em concentração reduzida numa água sintética de maior agressividade, no que se refere a seu potencial corrosivo (elevado ciclo de concentração), nas temperaturas de 40°C e 60°C em pH 7,5. O material utilizado foi o aço-carbono 1020 num sistema fechado tipo “loop” e a eficiência de inibição foi obtida através de técnicas eletroquímicas e de perda de massa.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - CARACTERÍSTICA DA ÁGUA:

II.1.1 - Soluções e Solubilidade:

Quando os solutos sofrem dissociação ou dissolução em meio aquoso, têm-se forças atuando entre as partículas do solvente e do soluto. Numa solução, a separação dos componentes individuais por meios mecânicos é impossibilitada, só podendo ser separados por processos físicos como, por exemplo, evaporação e cristalização.

As soluções podem existir em qualquer dos três estados da matéria: gasoso, líquido e sólido. Este trabalho restringe-se a tratar de uma solução entre líquido (solvente) e sólido (soluto) uma vez que estas são as mais comuns e importantes tanto em laboratório quanto na maioria das indústrias. Mais especificamente tratamo-la como solução aquosa, pois o solvente é a água.

Os sólidos podem apresentar rede molecular, tendo como exemplo o iodo sólido I_2 , ou podem possuir rede iônica, por exemplo, o $CaCO_3$. Os sólidos moleculares são geralmente formados por moléculas apolares que não reagem quimicamente com a água sendo apenas ligeiramente solúveis nesta, e muito solúveis em álcool, éter e tetracloreto de carbono. Os sólidos iônicos quando adicionados à água formam solução e a dissolução prossegue até a saturação, caso haja quantidade suficiente de sólido. Como todos compostos iônicos contêm íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions) relativamente livres de atração mútua, estes podem se mover no seio da solução e produzir reações químicas independentes.

Com o intuito de verificar a possibilidade de uma reação química ocorrer, baseando-se na formação de produtos precipitados, foram desenvolvidas as regras de solubilidade. Os valores de solubilidade dos compostos numa solução saturada (s) a 25°C e 1 atm são tabelados e possibilitam obter os valores dos produtos de solubilidade

(Kps). Por exemplo, o valor de Kps do carbonato de cálcio é $8,7 \times 10^{-9}$ ($K_{psCaCO_3} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = s \times s = s^2 = 8,7 \times 10^{-9}$) [1].

Quando a concentração de um produto começa a exceder à sua própria solubilidade, qualquer quantidade a mais deste produto precipita, desde que esta não fique supersaturada [3]. Uma solução supersaturada é aquela na qual a concentração do soluto é superior ao seu limite de solubilidade. Já uma solução saturada é aquela na qual a solução está em equilíbrio com o soluto, e uma solução insaturada é aquela que tem uma concentração de soluto inferior ao seu limite de solubilidade.

II.1.2 - Alcalinidade da Água:

Entre as muitas impurezas minerais encontradas nas águas, existem aquelas que reagem com ácidos, neutralizando-os, sendo capazes de conferir às águas características de alcalinidade. Define-se alcalinidade como a capacidade quantitativa da água de neutralizar um ácido forte até um determinado pH [4]. Em laboratório, a alcalinidade pode ser medida utilizando-se ácido clorídrico padrão 0,1 mol/L como agente titulante, na presença de indicador ácido-base adequado [5].

A alcalinidade das águas é devida, principalmente, à presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos [6], sendo os compostos mais comuns citados a seguir:

- Hidróxidos de cálcio ou magnésio;
- Carbonatos de cálcio ou magnésio;
- Bicarbonatos de cálcio ou magnésio;
- Bicarbonatos de sódio ou potássio.

O pH é um parâmetro importante para a determinação do tipo de alcalinidade da água. Os compostos encontrados na água são função do pH, conforme apresentado na Tabela II.1.

Tabela II.1: pH e compostos de alcalinidade [4]

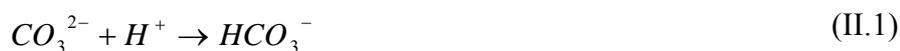
| pH | Composto |
|-----------|---|
| 9,4 | Hidróxidos e carbonatos (alcalinidade caustica) |
| 9,4 - 8,3 | Carbonatos e bicarbonatos |
| 8,3 - 4,4 | Bicarbonatos |

Na prática, utiliza-se o indicador fenolftaleína e metilorange para determinar e verificar o tipo de alcalinidade da água. A Tabela II.2 a seguir mostra o valor de pH correspondente a cada indicador, assim como o tipo de alcalinidade que informa.

Tabela II.2: Relação entre indicadores, pH e dureza [4]

| Indicador | pH | Tipo de Dureza |
|------------------|-----------|-------------------------|
| fenolftaleína | 8,3 | Alcalinidade parcial, P |
| metilorange | 4,6 | Alcalinidade total, T |

A alcalinidade parcial determina a presença de carbonato ($\text{CO}_3^{2-} / 2$) e a totalidade da alcalinidade hidróxida (OH^-). Indica-se a presença de carbonato como $\text{CO}_3^{2-} / 2$, pois como se pode observar nas reações II.1 e II.2 indicadas abaixo, a reação global possui 2 etapas e neste caso só almeja-se a reação II.1, que está relacionada com o carbonato passando a bicarbonato. A etapa posterior de decomposição em dióxido de carbono (reação II.2) está relacionada com a alcalinidade total. As reações que ocorrem no meio são mostradas a seguir [4].



As reações II.1 e II.3 ocorrem na alcalinidade parcial, e todas ocorrem na alcalinidade total (reações II.1, II.2, II.3), onde a presença de todos os contribuintes da alcalinidade (CO_3^{2-} , HCO_3^- e OH^-) são verificadas.

Em relação à alcalinidade da água, existem algumas observações que devem ser citadas [4]:

- Inexiste alcalinidade para valores de pH inferiores a 4,0;
- Em concentrações apreciáveis, as espécies HCO_3^- e OH^- não coexistem numa mesma água devido à reação:



- O termo acidez, em análises de “águas”, representa a capacidade da mesma de reagir com íons OH^- . A acidez total é freqüentemente determinada nos casos de tratamentos de águas residuais (esgotos sanitários e efluentes industriais);
- O íon bicarbonato possui efeito tamponante, podendo-se comportar como ácido (protogênico) ou como base (protofílico), dando origem aos sistemas tamponadores do tipo $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ e $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$. Desta maneira, um meio aquoso rico em bicarbonato apresenta maior resistência às flutuações do pH perante adições de ácidos ou bases. Por exemplo, considerando uma água com pH 7,0 e diferentes concentrações de HCO_3^- expressas na unidade de concentração ppm em CaCO_3 , explicada a seguir: denominando-se água A e B as que possuírem concentrações de HCO_3^- , respectivamente, iguais a 20 ppm e 80 ppm de CaCO_3 , a variação do pH da água B, por adição de ácidos ou bases será mais difícil.

II.1.3 - Dureza da Água:

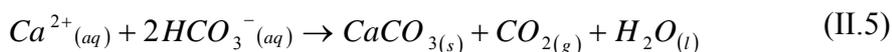
Originariamente, a dureza da água era associada à sua capacidade de precipitar sabão. Algumas impurezas reagem com o sabão, gerando precipitados que impedem a formação de espumas, prejudicando as operações de limpeza [4].

A dureza da água, segundo a definição atual, é a soma das concentrações de todos os cátions, com exceção do sódio e potássio. As concentrações destes cátions devem ser expressas em termos de carbonato de cálcio.

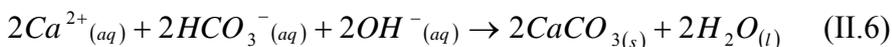
Normalmente, quando se cita a dureza de uma água, os cátions aos quais se atribuem esta dureza são o cálcio e o magnésio, pois estão predominantemente presentes na forma de bicarbonatos e sulfatos. Porém, outros cátions como ferro, manganês e zinco também contribuem de forma modesta para a dureza da água.

A dureza também pode ser classificada como temporária ou permanente. A dureza temporária é causada pelos bicarbonatos de cálcio e magnésio, que são também responsáveis pela alcalinidade. Pode-se removê-la pela ebulição da água, entretanto, este fato não a torna menos preocupante na indústria. A temperatura mais elevada aumenta a precipitação de carbonato de cálcio, que pode se depositar sobre as superfícies dos equipamentos como caldeiras, trocadores de calor, etc. Para explicar melhor, a seguir estão indicadas as reações possíveis para a dureza temporária quando a água é aquecida [4]:

- Meio ácido:



- Meio básico:



A dureza permanente é parte da dureza total, sendo associada a outros ânions como sulfatos, cloretos, etc. Na maior parte das vezes, é calculada pela diferença entre as durezas total e temporária:

| |
|---|
| Dureza total = dureza temporária + dureza permanente |
|---|

A determinação e medição da dureza da água é feita pelo método que utiliza o EDTA (Ácido Etilenodiamino Tetracético), podendo ser classificada segundo a dureza total de duas maneiras conforme indicado na Tabela II.3.

Tabela II.3: Classificação da água quanto à dureza total segundo a concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} [4,7]

| Serviço geológico Norte americano [1] | | Aspectos físico-químicos de água [2] | |
|---------------------------------------|---|--|--------------------|
| Classificação | Concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} (ppm) | Dureza Total (ppm de CaCO_3) | Classificação |
| Águas moles | 55 | < 15 | Muito branda |
| Águas levemente duras | 56 - 100 | 15 - 50 | Branda |
| Águas moderadamente duras | 101 - 200 | 50 - 100 | Moderadamente dura |
| Águas muito duras | Acima de 200 | 100 - 200 | Dura |
| | | > 200 | Muito dura |

II.2 - SISTEMA DE RESFRIAMENTO:

De acordo com SELBY [8], a água é utilizada em sistemas de resfriamento e em caldeiras por muitas razões. Ela atua numa ampla faixa de temperatura, retendo e transferindo calor de forma eficiente, além de ser relativamente inerte. A utilização da água para resfriamento é feita em três tipos básicos de sistemas, sendo que a escolha entre um e outro depende de vários fatores tais como a quantidade da água disponível, o tipo de operação, o tamanho do equipamento e a limitação na qualidade do efluente industrial.

Existem diferentes tipos de sistemas de resfriamento, sendo basicamente separados em sistemas evaporativos e sistemas não-evaporativos. Os sistemas de única passagem e os sistemas fechados de recirculação de água compreendem os sistemas não evaporativos. Por sua vez, os sistemas abertos ou semi-abertos com recirculação de água – onde a água é reutilizada após ser resfriada – compreendem os sistemas evaporativos.

Como os três tipos de sistemas de resfriamento já foram detalhados em trabalhos realizados anteriormente no laboratório de Corrosão do PEMM / COPPE / UFRJ por TORRES [9], FILHO [10] e ROZENTAL [11], este trabalho se concentrará somente em explicar o sistema no qual se efetuou a pesquisa.

II.2.1 - Sistema Fechado com Recirculação:

A sua melhor aplicação encontra-se em operações onde a água deve ser mantida a temperaturas inferiores às conseguidas pelos sistemas semi-abertos. A água é aquecida na passagem por um trocador de calor secundário onde o meio refrigerante não entra em contato com a água.

No Sistema Fechado (não evaporativo), onde a perda de água é mínima, o total de material transmitido pela água que entra no sistema é limitado. Assim, os depósitos minerais acumulam numa taxa muito menor do que nos Sistemas Abertos (evaporativos), no qual grande quantidade de água de composição é adicionada. [12]

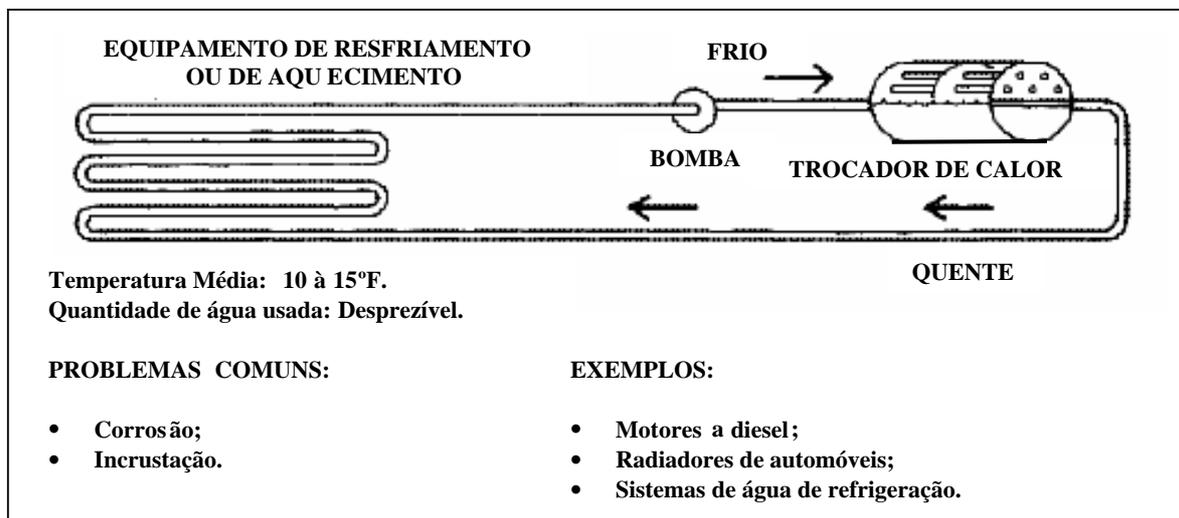


Figura II.1: Esquema de um Sistema Fechado [12]

Segundo SELBY [8], um sistema fechado pode ser definido como o contato da água de resfriamento com no máximo um ponto da interface de um gás compressível, ou seja, isto significa que um sistema (Ex: Tanque de expansão) com uma abertura ou descarga é um sistema fechado, embora exista algum contato com a atmosfera. Uma torre de resfriamento, por exemplo, têm vários pontos de contato com a atmosfera onde a água é distribuída no topo e na bacia da torre. Sistemas fechados que transferem calor são freqüentemente referidos como “sistemas hidrônicos” (transferem calor pela circulação de um fluido através de tubos – trocador de calor).

II.2.2 - Trocadores de Calor:

A lei fundamental da termodinâmica afirma que o calor é transferido de um corpo quente para um corpo frio. Este é o ponto básico para o funcionamento dos trocadores ou permutadores de calor. Dois fluidos ou gases passam através de um trocador de calor com o fluido ou gás quente transferindo calor para o fluido ou gás frio. [13]

Em um trocador de calor, o calor é transferido por dois mecanismos fundamentais: condução e convecção. Resfriamento por condução depende do contato de dois fluidos de diferentes temperaturas, separados por uma parede metálica, transferindo calor de um fluido quente para um fluido frio. Resfriamento por convecção ocorre com a movimentação e turbulência do fluido refrigerante. Resfriamento por condução, sem dúvida, exerce o maior papel na transferência de calor total.

A transferência de calor pode ser quantificada. Isto requer a utilização da equação padrão para troca de calor:

$$Q = U \cdot T \cdot A \quad (\text{II.7})$$

Onde:

- $Q \equiv$ fluxo de calor total;
- $U \equiv$ coeficiente de transferência de calor;
- $A \equiv$ área da superfície de transferência de calor;
- $T \equiv$ diferença de temperatura entre duas superfícies.

A Figura II.2 a seguir mostra esquematicamente o processo de transferência de calor através de um tubo do permutador:

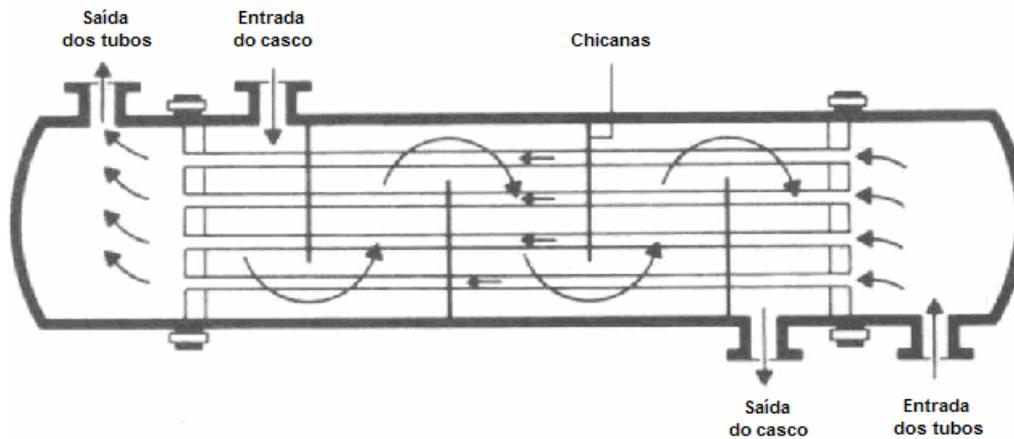


Figura II.2: Esquema de um trocador de calor do tipo casco e tubo. [13]

O cálculo do número de Reynolds pode ser usado para definir o tipo de fluxo que estará presente:

$$Re = \frac{dV\rho}{\mu} \quad (II.8)$$

Onde:

- $d \equiv$ diâmetro do tubo;
- $V \equiv$ velocidade média do fluido ao longo do tubo;
- $\rho \equiv$ densidade;
- $\mu \equiv$ coeficiente de viscosidade.

Em geral, com o número de Reynolds (Re) abaixo de 2100, o fluxo será laminar e, acima de 4000, turbulento. Em muitos casos a velocidade de 0,6 m/s em um tubo de 3/4" resultará em fluxo turbulento.

É importante notar que em um projeto de trocador de calor, a área de transferência de calor torna-se constante, uma vez que a unidade é colocada em operação. Por esta razão, qualquer processo de formação de depósitos ou incrustações na superfície de transferência de calor, resultará em uma redução no coeficiente de

transferência de calor, o qual corresponde a uma redução no fluxo de calor total. Em outras palavras, a eficiência do trocador de calor será reduzida. Uma vez reduzida a eficiência do trocador de calor, deve-se parar a unidade para limpeza e reparos.

Trocadores de calor são utilizados em plantas industriais para remover o calor do fluxo do processo, moderar as reações químicas através do controle de suas temperaturas e condensar vapor (condensador de superfície). Em aplicações comerciais os sistemas refrigerantes, centrífugos ou por absorção, utilizam trocadores de calor para resfriamento.

Os trocadores de calor do tipo casco e tubo podem ser classificados de acordo com o fluxo da água de resfriamento. Quando o fluxo se passa do lado do casco, o fluido de processo passa dentro dos tubos enquanto a água de processo flui do lado do casco entre os tubos. Este tipo é normalmente usado quando a pressão do fluxo do processo é alta. A principal desvantagem com este tipo de trocador é que a velocidade da água de resfriamento tende a ser, relativamente baixa ($< 0,6$ m/s). O resultado disso é que a deposição dos sólidos suspensos na água é geralmente mais intensa do que em outros projetos. Ocorrendo qualquer tipo de deposição, o crescimento biológico pode facilmente se desenvolver sob os depósitos, contribuindo para a contaminação de todo o sistema.

No entanto, quando o fluxo se passa do lado do tubo, a velocidade do fluido pode ser mais bem controlada, diminuindo assim a precipitação de sólidos em suspensão e a formação de depósitos. Este tipo é sem dúvida, o mais utilizado em sistemas de resfriamento comerciais e industriais. A fim de permitir a máxima transferência de calor possível, o número de vezes que a água passa varia de 2 a 4 vezes. Muitas plantas utilizam trocadores de 4 passes para minimizar o tamanho do equipamento mantendo a sua capacidade de remoção de calor.

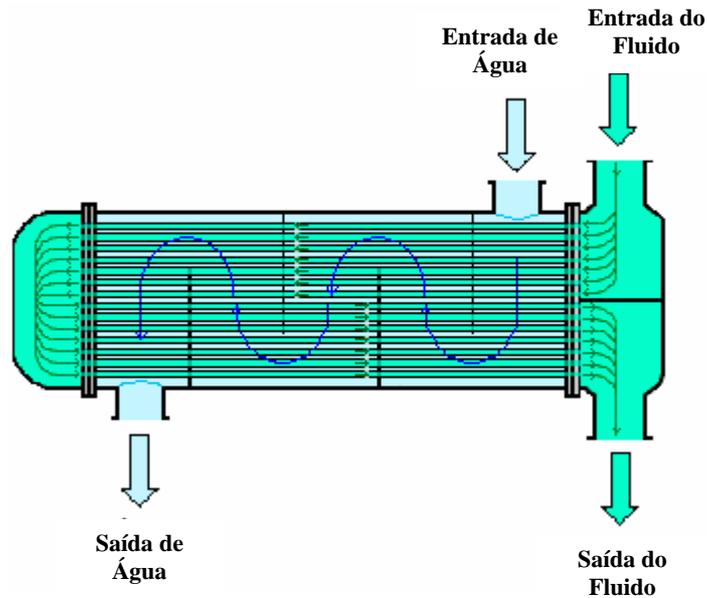


Figura II.3: Trocador de calor do tipo casco e tubo de 2 passes. [13]

Os trocadores de placas, por sua vez, possuem uma grande superfície de troca térmica sob a forma de lâminas finas (placas), na qual o tempo de contato entre a água de resfriamento e o fluxo do processo é suficiente para permitir melhor a transferência de calor. Isto faz com que este tipo de sistema seja significativamente menor e comparativamente mais eficiente do que o trocador do tipo casco e tubo.



Figura II.4: Esquema de um trocador de calor de placas. [13]

II.2.3 - Torres de Resfriamento:

O tipo mais comum de torre de resfriamento é o úmido, evaporativo, o qual é planejado para proporcionar um contato íntimo entre o ar e a água, para assim elevar a taxa de evaporação e o resfriamento da água remanescente. Neste tipo de torre, a água quente é bombeada para uma área de ventilação no topo da torre e distribuída uniformemente em contra-corrente com o ar. [13]

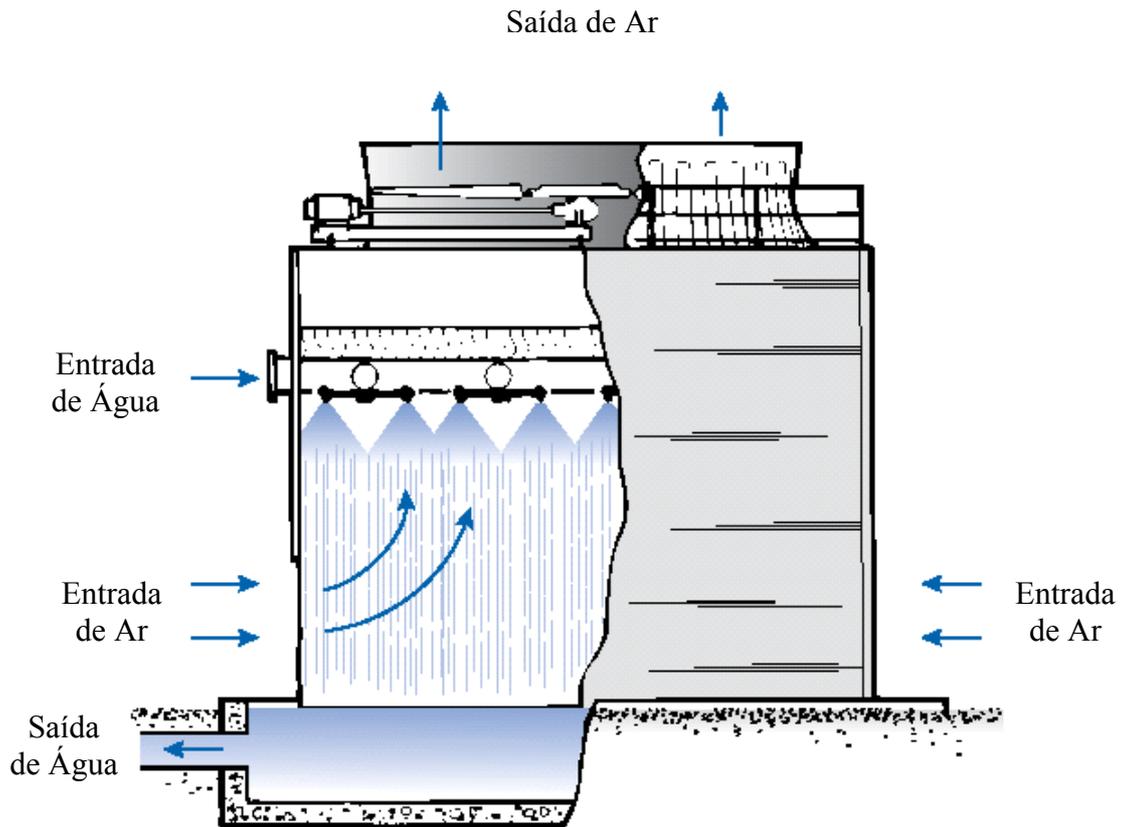


Figura II.5: Esquema de uma torre de resfriamento [13]

A água resfriada é coletada em uma bacia sob a torre, da qual é bombeada de volta para a planta, para fins de resfriamento. A água necessária para repor tanto a perda por evaporação como outras, é adicionada na bacia através de uma válvula de controle, a qual mantém o nível de operação da água na bacia.

As torres de resfriamento podem ser classificadas como Torres Naturais e Torres Mecânicas. Nas Torres Naturais, o suprimento de ar na torre é efetuado por convecção natural. Já nas Torres Mecânicas, o ar é suprido através de ventiladores.

Por sua vez, as torres de tiragem mecânica podem ser classificadas como as de tiragem forçada ou tiragem induzida. Elas também se classificam quanto à direção de fluxo de ar e água: fluxo cruzado ou contracorrente.

Nas torres de fluxo cruzado, o fluxo de ar é horizontal, sendo cortado transversalmente por um fluxo de água vertical descendente. Já nas torres com fluxo contracorrente, o fluxo de ar move-se ascendentemente e a água possui o fluxo descendente. Cada tipo de fluxo apresenta vantagens e desvantagens. Portanto, a seleção depende das condições de instalação e da capacidade da torre.

II.2.4 - Balanços Materiais em Sistemas de Resfriamento:

Na Figura II.6, estão indicadas algumas expressões utilizadas nos balanços materiais desses sistemas bem como as definições de cada uma das vazões:

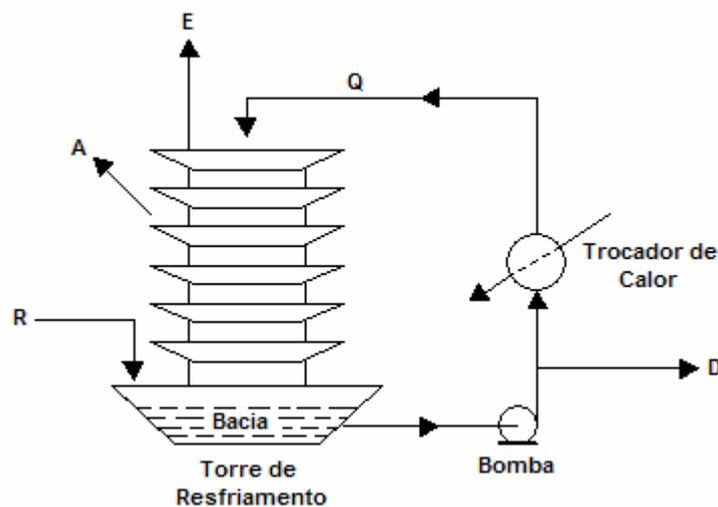


Figura II.6: Balanços materiais de um sistema de resfriamento [13]

- Vazão de Recirculação (Q), (m^3/h): É o volume de água bombeada da bacia da torre para o circuito, ou seja, através dos equipamentos que serão resfriados e que retorna para o topo da torre de resfriamento;
- Evaporação (E), (m^3/h): Parte da água de recirculação é perdida por evaporação na torre de resfriamento. Essa perda é constituída de água pura (vapor d'água) e, portanto, não contém minerais dissolvidos e outros constituintes da água de recirculação;

- Arraste e Respingos (A), (m³/h): Gotas de água são arrastadas para a atmosfera pelo ar exausto da torre de resfriamento. As modernas torres de resfriamento limitam as perdas por arraste e respingos a valores muito baixos, da ordem de 0,01 a 0,05% da vazão de recirculação. Em sistemas antigos, a perda pode atingir 0,3% da vazão;
- Descargas (D), (m³/h): Estas são aplicadas, deliberadamente, de forma contínua ou intermitente com o objetivo de reduzir a concentração de sais dissolvidos e sólidos em suspensão na água de resfriamento, podendo ser definida pela equação II.10;
- Reposição (R), (m³/h): Água bruta, filtrada ou clarificada é adicionada ao sistema de resfriamento para repor o equivalente às perdas por evaporação, arraste, respingos, descargas e outras, conforme descrito na equação II.9. Em geral, a reposição é feita continuamente na bacia da torre, através de um sistema de controle de nível;
- Ciclos de Concentração (ϕ): Os ciclos de concentração expressam o n° de vezes que a água de resfriamento se concentra, em relação à reposição, devido à evaporação na torre. Por exemplo, se a água de resfriamento contém 100 ppm ou 100 miligramas por litro de um sal e a água de reposição contém 20 ppm do mesmo, pode-se afirmar que o n° ciclos de concentração é 5,0 (100 ÷ 20 = 5), ou seja, a água do sistema concentrou-se 5 vezes. As equações II.10 e II.11 exprimem bem esta expressão.

Equações dos principais balanços materiais:

$$R = E + A + D \quad (\text{II.9})$$

$$D = \frac{E}{\phi - 1} - A \quad (\text{II.10})$$

$$R = \frac{E}{1 - \frac{1}{\phi}} - A \quad (\text{II.11})$$

$$E = \frac{\%E \cdot Q}{100} \quad (\text{II.12})$$

II.3 - CORROSIVIDADE DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO:

A corrosividade da água de resfriamento é significativamente influenciada pelas concentrações de espécies dissolvidas (gases dissolvidos, sais dissolvidos, sólidos suspensos, bactérias) bem como pelas variáveis do processo (pH, temperatura, velocidade de circulação do fluido).

Os efeitos desses parâmetros na corrosão são assumidos independentes, embora isto não seja totalmente correto já que interações existem. É mais fácil visualizar suas contribuições quando elas são consideradas separadamente.

II.3.1 - Gases Dissolvidos:

Com relação aos gases dissolvidos, o oxigênio é o maior fator contribuinte na corrosão natural do aço-carbono. Ele é parte da reação eletroquímica total ocorrida na interface entre a fase líquida e a superfície metálica. Assim sendo, não é de surpreender que a corrosão do aço-carbono seja proporcional ao oxigênio contido na água.

A solubilidade do oxigênio na água irá variar com a temperatura, pressão e concentração de eletrólito. O aumento da temperatura diminui a solubilidade do oxigênio, mas o aumento da pressão parcial do oxigênio aumenta sua solubilidade. Eletrólitos concentrados diminuem a solubilidade do oxigênio (concentrações molares do sal existem em pites e fendas).

Para um sistema aberto de água de resfriamento, a concentração de oxigênio dissolvido é aproximadamente de 6,0 mg/L. A presença de oxigênio promove a formação do filme de óxido na superfície do aço-carbono (γ -Fe₂O₃). Na ausência de oxigênio, a corrosão do aço-carbono é reduzida, devido a formação de um filme uniforme de magnetita (Fe₃O₄), representado na equação II.13 a seguir:



O oxigênio pode ter ainda um impacto positivo ou negativo na corrosão do aço-carbono. Em sistemas aerados, uma distribuição desigual dos produtos de corrosão pode

se formar na superfície do metal, dando origem à corrosão localizada. Sob condições desaeeradas, o filme de magnetita (Fe_3O_4) isola o metal da água, reduzindo a corrosão.

Por outro lado, o dióxido de carbono (CO_2) é mais solúvel do que o oxigênio em água pura e irá se converter a ácido carbônico (H_2CO_3), produzindo uma solução com pH menor do que 6,0, onde o ataque ácido pode predominar:



Ajustando o pH da água para cima, redistribui-se a proporção das espécies carbônicas dissolvidas. O ácido carbônico (H_2CO_3) irá se dissociar para formar íons bicarbonatos (HCO_3^-) e, subseqüentemente, íons carbonatos (CO_3^{2-}).

A proporção de vários componentes pode ser calculada a partir do pH do sistema. Nos sistemas abertos de água de resfriamento, o pH é sempre controlado dentro da faixa de 7,0 a 8,5. Somente a proporção CO_2 / HCO_3^- é importante dentro desta faixa (a concentração de CO_3^{2-} é desprezível). Por sua vez, os íons cálcio (Ca^{2+}) presentes na água irão reagir com os bicarbonatos para produzir o carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O carbonato de cálcio tem uma solubilidade baixa e irá se precipitar sobre a superfície do trocador de calor.

O efeito do CO_2 é mais importante em sistemas de caldeiras. O ácido carbônico (H_2CO_3) reage com o aço e forma o bicarbonato ferroso [$Fe(HCO_3)_2$], sal altamente solúvel. A adição de inibidores à base de aminas solúveis neutraliza o ácido carbônico (H_2CO_3) para suprimir o ataque corrosivo.

Outra substância gasosa importante é o cloro, que não é um constituinte natural de água de resfriamento, mas é adicionado para controle biológico. Quando dissolvido na água, o cloro irá se converter para Ácido hipocloroso ($HClO$) e Ácido clorídrico (HCl), os quais abaixarão o pH da solução:



Neste caso, o ataque ácido no aço-carbono é uma preocupação quando o pH cai abaixo de 7,0. Acima deste pH, os efeitos prejudiciais do cloro são reduzidos. Um controle biológico adequado pode ser realizado se o pH for mantido em aproximadamente 7,5.

II.3.2 - Sais dissolvidos:

Os sais dissolvidos também exercem uma grande influência na corrosividade da água. Constituintes dissolvidos na água podem ter uma variedade de efeitos tanto individualmente quanto através de suas interações. Além disso, há a formação de crostas e depósitos cujos efeitos incluem o aumento da corrosão, sem contar com o aumento do teor de sais dissolvidos na água, que faz aumentar sua condutividade.

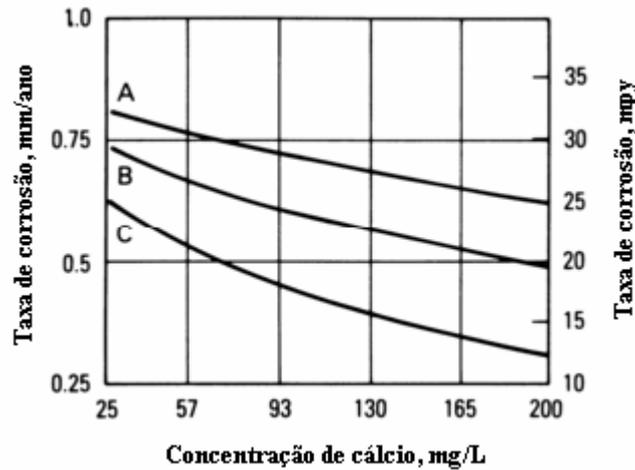
Os íons responsáveis pela dureza (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e os íons HCO_3^- são inibidores e vão desacelerar o processo de corrosão, mas os íons cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) são agressivos e geralmente favorecem ao ataque corrosivo.

A agressividade da água pode ser reduzida pelo aumento da concentração de íons de dureza. Muitas águas usadas para resfriamento têm valores de pH na vizinhança do neutro ou acima. O meio é propício para a formação de uma crosta de filme protetor de CaCO_3 , exatamente quando a água está abaixo do nível de saturação deste sal.

O mecanismo real que ocorre na interface água / metal é mais complicado do que a formação de uma simples crosta de depósito. É provável que a formação do CaCO_3 seja devida à mudança eletroquímica na superfície do metal. O pH da superfície é geralmente maior do que do volume de água por causa do aumento da concentração dos íons OH^- , produto da reação de redução do oxigênio.

A agressividade total da água é relatada em função de sua dureza e alcalinidade. Águas moles, que estão com baixos teores de cálcio, são mais corrosivas do que águas duras. Segundo BOFFARDI e SCHWEITZER [14], estudos em laboratório usando três composições de águas diferentes mostraram que um aumento na concentração de cálcio reduz a corrosão uniforme, o que é ilustrado na Figura II.7. O íon bicarbonato é a espécie alcalina predominante nas águas naturais dentro da faixa de pH 6,5 a 9,0.

Sozinho, é uma espécie inibidora. Sua reação com os íons cálcio é freqüente, produzindo uma massa de precipitação de CaCO_3 uma vez que a saturação é obtida. Células de corrosão localizada normalmente desenvolvem-se sobre os depósitos. Aumentar a concentração de bicarbonato além do necessário para a saturação de CaCO_3 , pode ser prejudicial para o aço-carbono, devido à formação de crostas de carbonato de ferro (FeCO_3) não protetor.



Água A: 38 mg/L HCO_3^- , 78 mg/L Cl^- , 78 mg/L SO_4^{2-} ;
 Água B: 100 mg/L HCO_3^- , 224 mg/L Cl^- , 224 mg/L SO_4^{2-} ;
 Água C: 266 mg/L HCO_3^- , 644 mg/L Cl^- , 644 mg/L SO_4^{2-} .

Figura II.7: Taxa de corrosão versus concentração de cálcio em três águas diferentes.

[15]

II.3.3 - Sólidos Suspensos:

Outro fator que influencia a corrosividade da água são os sólidos suspensos. Eles são matérias em suspensão, tais como argila, lodo e produtos de corrosão e estão sempre presentes nos sistemas abertos de água de resfriamento. Partículas carregadas pelo ar também se adicionam à carga de sólidos suspensos.

Estes materiais são geralmente leves e abrasivos. Eles são capazes de se depositar nas áreas de baixo fluxo, formando uma barreira física, evitando o oxigênio de alcançar a interface metal / solução. Esta barreira irá contribuir para a formação de células de aeração diferencial e irá promover, também, um ataque por corrosão localizada.

II.3.4 - Crescimento Biológico:

Segundo GENTIL [16], o desenvolvimento de processos biológicos também implica no aumento da corrosividade da água, podendo causar:

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

Essas variações podem causar uma série de inconvenientes que serão citados num tópico mais adiante.

II.3.5 - Efeito do pH:

Com relação ao efeito do pH, a faixa normal de pH para um sistema aberto de água de resfriamento é de 6,5 a 9,0. Sistemas fechados operam numa faixa de pH de 7,5 a 9,0; em caldeiras, o pH da água é próximo de 11,0.

O pH efetivo em uma superfície metálica pode ser diferente, dependendo das reações que prevalecem na superfície. As reações de redução do oxigênio irão produzir íons OH^- , aumentando o pH. Produtos de corrosão sob depósito, por sua vez, podem diminuir o pH por um efeito de hidrólise.

Quando o pH da água é moderadamente ácido (pH 5,0), a corrosão uniforme é umas das formas predominantes de ataque, o que aumenta com o decréscimo do pH. Em pH 4,0 ou abaixo, o filme de óxido se dissolve, expondo o metal ao meio. A corrosão é sempre acelerada em pH baixo quando o oxigênio dissolvido é reduzido na superfície do metal. Ambas as evoluções de hidrogênio e redução de oxigênio contribuem na taxa de reação catódica. Quando o pH aumenta de 4,0, óxidos de ferro precipitam na solução e podem formar depósitos. A corrosão uniforme gradualmente diminui, mas o ataque sob depósito começa por causa da formação de uma camada de ferrugem aderente ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na superfície. Esses depósitos impedem a difusão do oxigênio na superfície do

metal. Com o aumento do pH, a natureza dos depósitos de óxido de ferro muda de pouco aderente em pH 6,0 para duro e tenaz em valores de pH acima de 8,0.

À parte do efeito do pH na corrosão, o aumento do pH de águas contendo moderados níveis de cálcio e valores de alcalinidade, pode resultar na precipitação do carbonato de cálcio (CaCO_3). A sedimentação deste depósito alcalino pode impedir a difusão do oxigênio na superfície do metal com, inclusive, a formação de uma barreira de troca-térmica.

II.3.6 – Temperatura:

O efeito da temperatura é muito importante em sistemas de resfriamento, pois um aumento da mesma causará um aumento na taxa de corrosão.

Em sistemas abertos, nos quais o oxigênio pode ser desprendido do sistema, a corrosão irá aumentar a um máximo à temperatura de 80°C, onde a solubilidade do oxigênio é de 3 mg/L. Acima desta temperatura, o teor reduzido de oxigênio limita a reação de redução do oxigênio, reduzindo a taxa da reação de dissolução do ferro. Assim, a taxa de corrosão do aço-carbono diminui e, para condições de água de caldeira, a taxa de corrosão é exatamente a mesma como é na temperatura ambiente.

Para sistemas fechados, nos quais o oxigênio não pode escapar, a corrosão continua aumentar linearmente com a temperatura. As outras propriedades físico-químicas afetadas pela temperatura são a difusão do oxigênio na superfície do metal, a viscosidade da água e a condutividade da solução. Aumentando a temperatura, aumentará a taxa de difusão do oxigênio na superfície do metal, aumentando assim a taxa de corrosão porque mais oxigênio está disponível para a reação de redução catódica. Paralelamente, a viscosidade irá diminuir com o aumento da temperatura – o qual ajudará a difusão do oxigênio – e a mobilidade iônica também aumentará com a temperatura, aumentando a condutividade total da água.

Outro efeito importante da temperatura deve ser notado. Um aumento na temperatura diminuirá a solubilidade de muitos sais inorgânicos solúveis como, por

exemplo, do carbonato de cálcio (CaCO_3) e do sulfato de cálcio (CaSO_4), precipitando e formando uma barreira espessa (isolante) de depósito nas áreas mais quentes.

II.3.7 - Velocidade de Circulação:

GENTIL [16] afirma que a velocidade de circulação também é importante na corrosividade da água, pois o seu acréscimo em geral aumenta a taxa de dissolução metálica, devido à remoção das camadas de produtos de corrosão aderentes aos elementos do circuito de resfriamento e que geralmente retardam o processo corrosivo. O aumento da velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para a área catódica funcionando como agente despolarizante, acelerando, portanto, o processo corrosivo. Por outro lado, se a velocidade de circulação for muito pequena, poderá ocorrer a deposição de sólidos e, por conseguinte aumenta a possibilidade de corrosão por aeração diferencial.

Em alguns casos o movimento do eletrólito pode ser benéfico, pois homogeneizando a composição do meio e o teor de oxigênio, impede a formação de pilhas de concentração, diminuindo a taxa de corrosão.

Devido às considerações apresentadas, procura-se estabelecer uma velocidade crítica de circulação, que está ligada à natureza do material metálico e à composição da água. Alguns valores mais indicados para velocidades em água doce são apresentados na Tabela II.4:

Tabela II.4: Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações. [16]

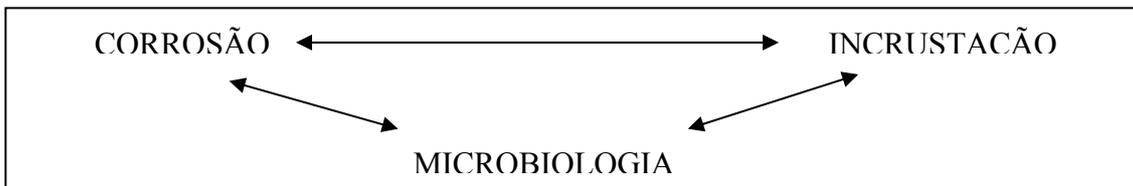
| Materiais Metálicos | Velocidades | Velocidades |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|
| | <i>Favoráveis (cm/s)</i> | <i>Limites (cm/s)</i> |
| Aço-carbono | 120 | 80-180 |
| Cobre | 80 | 80-120 |
| Latão do almirantado | 90 | 80-150 |
| Cupro-níquel 70/30 | 230 | 150-300 |
| Aço Inox - AISI 316 | 300 | 250-450 |

II.4 - PRINCIPAIS PROBLEMAS ENCONTRADOS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO:

Três são os tipos de problemas normalmente encontrados em sistemas de água de resfriamento [17]:

- Corrosão;
- Incrustação e Depósitos;
- Crescimento microbiano.

Esses três problemas ocorrem sempre em conjunto. Tal fato nos permite formar o seguinte quadro figurativo:



Quadro II.1: Problemas encontrados em sistemas de resfriamento [17]

Os casos abaixo demonstram essa interligação:

- Se houver início de um processo corrosivo, os íons de ferro (Fe^{2+}) formados podem depositar-se sob a forma de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, iniciando um processo de incrustação ou depósitos;
- Se a água de circulação de um sistema semi-aberto de refrigeração concentrar-se o suficiente para formar uma solução saturada de carbonato de cálcio (CaCO_3), este carbonato irá depositar-se iniciando, imediatamente, um processo de corrosão por formação de uma pilha de aeração diferencial;
- Os depósitos, formados de uma ou outra maneira, irão propiciar à vida microbiana condições ideais de desenvolvimento. Por outro lado, quando o desenvolvimento microbiológico atinge um nível suficientemente grande, forma depósitos que podem iniciar processos corrosivos.

O estudo detalhado desses problemas será analisado a seguir.

II.4.1 - Corrosão em Sistemas de Resfriamento:

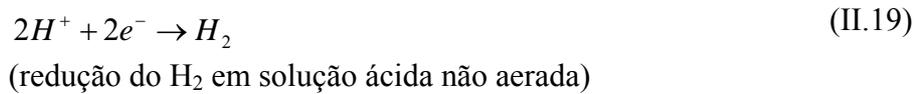
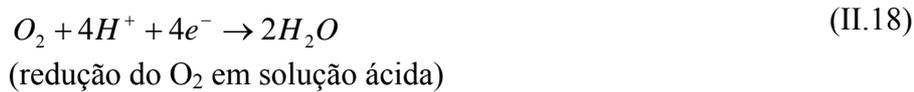
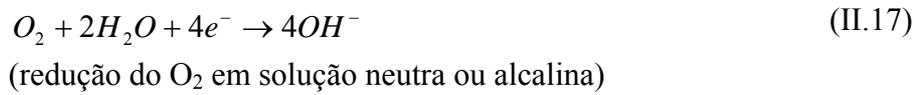
A corrosão causa grandes prejuízos em circuitos de resfriamento. Os equipamentos de troca térmica e tubulações são severamente atacados por processos corrosivos, resultando na redução do tempo de vida útil dessas partes do circuito e em ocorrências de vazamentos, que implicam em paradas da unidade e perda de produção [13].

A corrosão pode ser definida num senso muito prático como a deterioração do metal causado pela reação com o meio circundante. Como a água é um dos fluidos mais comuns de transferência térmica, não é surpresa que muitos dos problemas associados com a corrosão e depósitos sejam relacionados à água. No entanto, gases dissolvidos (tais como oxigênio, dióxido de carbono, amônia, cloro), íons dissolvidos (tais como cálcio, magnésio, cloretos, sulfatos, bicarbonatos) e sólidos suspensos tornam a água mais agressiva do que a água pura [12].

Quando o aço entra em contato com a água, em poucos minutos áreas anódicas e áreas catódicas são formadas devido à heterogeneidade da superfície. A corrosão do ferro (e de outros metais e ligas) em meio aquoso provém da combinação das reações anódicas e catódicas ocorrendo sobre uma mesma superfície. Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em uma determinada região e recebidos em outra, aparecendo uma pilha de corrosão. Esse processo eletroquímico de corrosão pode ser composto de três etapas principais:

- Processo anódico – passagem dos íons para a solução;
- Deslocamento de elétrons e íons – transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução;
- Processo catódico – recepção de elétrons na área catódica pelos íons e moléculas existentes na solução.

As reações eletroquímicas possíveis de ocorrer são indicadas a seguir. Primeiramente, ocorrem as reações nas áreas anódicas (equação II.16) seguido pelas reações nas áreas catódicas (equações II.17, II.18 e II.19):



A interação entre os produtos das reações anódicas e catódicas pode ocorrer formando produtos de corrosão sólidos na superfície do metal. Por exemplo, íons ferrosos (Fe²⁺) provenientes da corrosão do ferro metálico reagirão com as hidroxilas (OH⁻) produzidas pela reação do oxigênio dissolvido:



O hidróxido ferroso [Fe(OH)₂] sofre oxidação posterior para formar hidróxido férrico [Fe(OH)₃], que é mais instável e, subseqüentemente, transformado para óxido de ferro hidratado – a comum ferrugem vermelha:



De acordo com OBRECHT e POURBAIX [18], o processo de dissolução metálica ocorre nas regiões anódicas, dando origem a montes conhecidos como tubérculos. Sob esses montes, a corrosão localizada continua a acelerar, conforme ilustrado na Figura II.8.

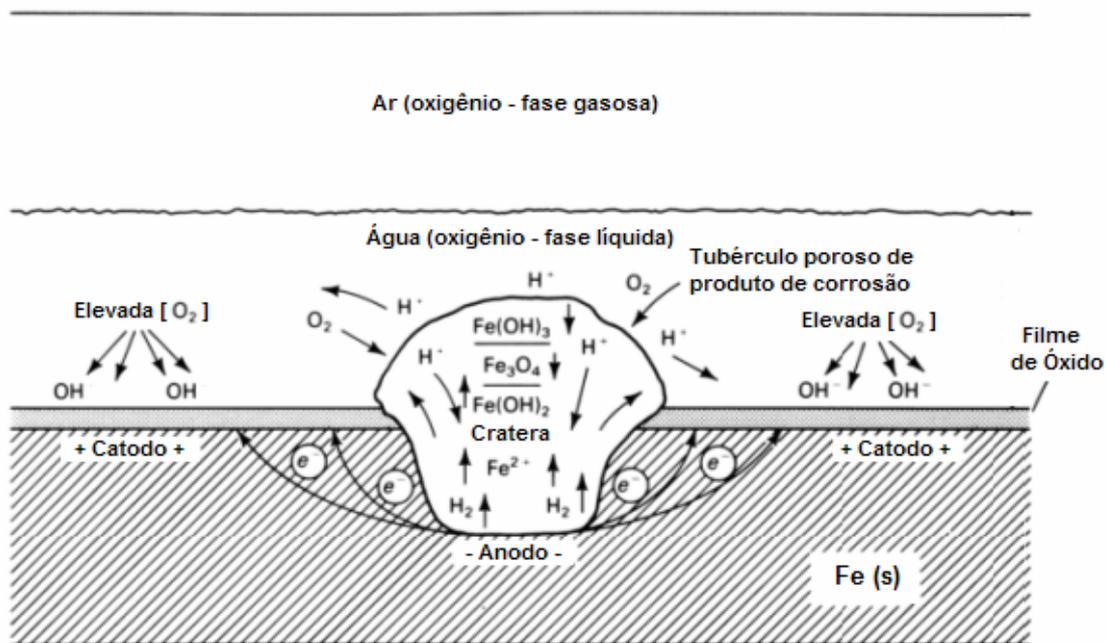


Figura II.8: Corrosão localizada sob um tubérculo de ferrugem. [15]

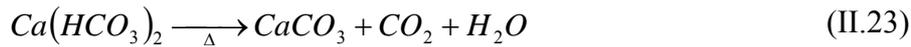
II.4.2 - Incrustações em Sistema de Resfriamento:

As incrustações, comumente referidas como crostas, podem ser definidas como um crescimento cristalino de uma camada aderente (barreira) de sais insolúveis ou óxidos numa superfície do trocador de calor. A taxa de formação é uma função complexa de muitas variáveis, incluindo:

- Temperatura;
- Concentração das espécies envolvidas (sais insolúveis ou óxidos);
- pH;
- Qualidade da água;
- Condições hidrodinâmicas.

A solubilidade das incrustações tipicamente aumenta com o aumento da temperatura. Poucas incrustações, como por exemplo, carbonato de cálcio (CaCO_3) e sulfato de cálcio (CaSO_4), têm uma tendência contrária [15]. Infelizmente, estes depósitos são comumente encontrados nos sistemas de resfriamento industrial. Podem ocorrer, também, incrustações com fosfatos de cálcio e de zinco quando são aplicados inibidores de corrosão à base de fósforo e zinco sem controle adequado [13].

Com relação ao carbonato de cálcio, a presença de bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) na água de resfriamento auxilia na formação de uma crosta extremamente tenaz. Então, um aumento na temperatura e/ou pH pode causar a decomposição de íons bicarbonato (HCO_3^-) em dióxido de carbono (CO_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3), concentrando o sal nas superfícies mais quentes do trocador de calor, conforme descrito pela reação a seguir:



Devido à importância do meio aquoso nos processos industriais, foram desenvolvidos índices de estabilidade que permitem classificar a água quanto à tendência incrustante ou corrosiva. As equações ou índices mais comumente usados são:

- Índice de Estabilidade de Langelier (LSI);
- Índice de Estabilidade de Rysnar (RSI);
- Índice de Estabilidade de Puckorius (PSI).

Segundo LANGEЛИER [19], o Índice de Estabilidade de Langelier (LSI) é expresso como a diferença algébrica entre o pH_a medido ou atual de uma água e o pH_s calculado desta mesma água saturada com carbonato de cálcio:

$$\text{LSI} = \text{pH}_a - \text{pH}_s \quad (\text{II.24})$$

O pH_s é calculado da seguinte forma:

$$\text{pH}_s = (\text{pK}'_2 - \text{pK}'_{sp}) \times \text{pCa} + \text{pAlk} \quad (\text{II.25})$$

Onde:

- $\text{pK}'_2 = -\log$ da segunda constante de dissociação do H_2CO_3 ;
- $\text{pK}'_{sp} = -\log$ do produto de solubilidade do CaCO_3 ;
- $\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$ em moles/L;
- $\text{pAlk} = -\log$ [Alcalinidade Total] em eqg/L.

Geralmente, a complexidade destas expressões tem sido reduzida em gráficos onde é possível determinar os Índices de Estabilidade (Figura II.9).

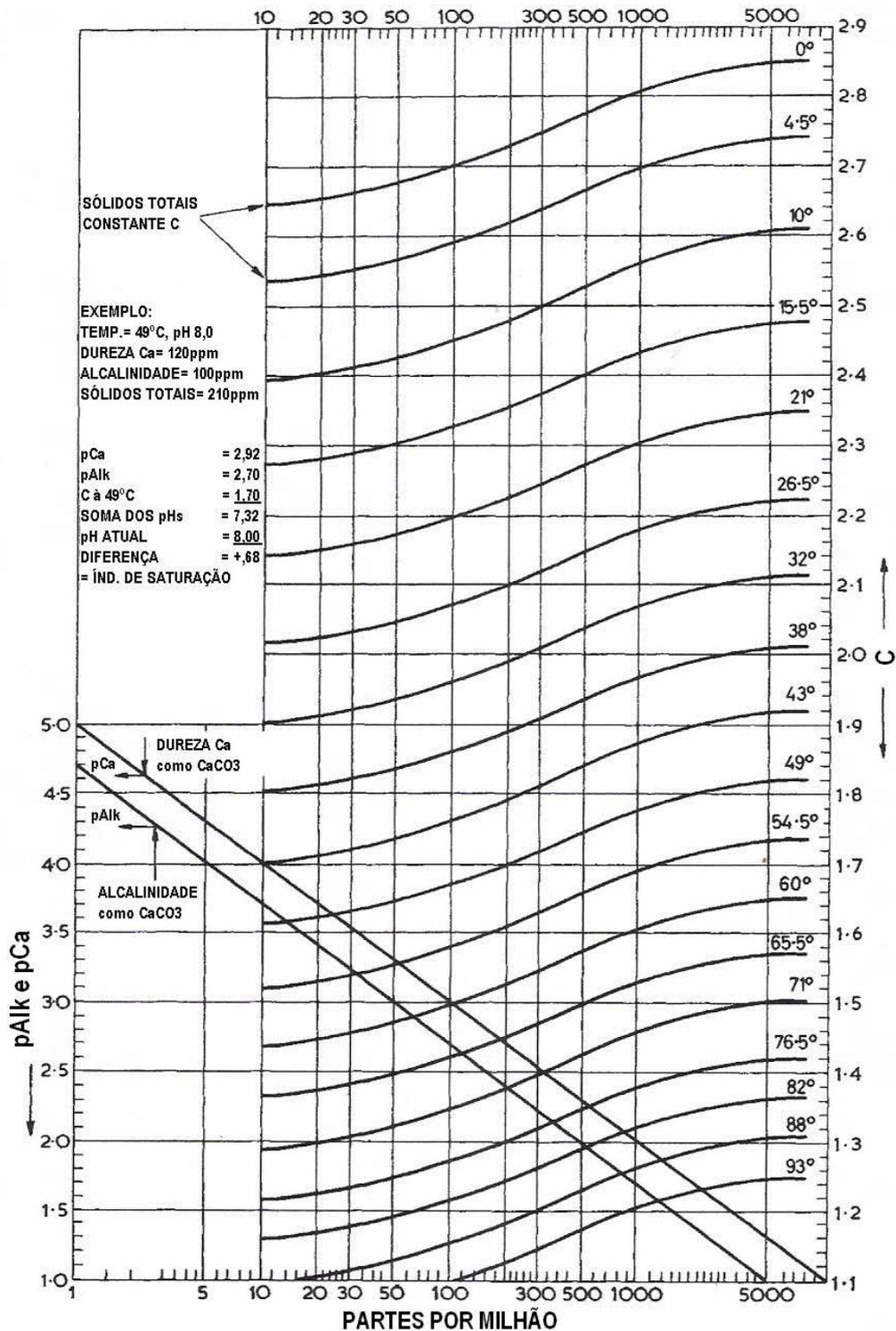


Figura II.9: Gráfico do índice de estabilidade de Langelier. [19]

De acordo com PEREIRA [7], o pH_s também pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$pH_s = 9,3 + A + B - C - D \quad (II.26)$$

Onde:

- $A = (\log_{10} [\text{Sólidos Suspensos}] - 1) / 10$;
- $B = -13,12 \times \log_{10} (^\circ\text{C} + 273) + 34,55$;
- $C = \log_{10} [\text{Ca}^{2+} \text{ como CaCO}_3] - 0,4$;
- $D = \log_{10} [\text{alcalinidade como CaCO}_3]$.

Desde que se conheça o valor do teor de sólidos totais dissolvidos (A), da sua temperatura (B), assim como da dureza cálcica (C) e da alcalinidade metilorange (D). Esses valores podem ser obtidos da Tabela II.5:

Tabela II.5: Valores analíticos dos índices da expressão II.26. [7]

| Sólidos Totais (ppm) | A | Dureza Ca (ppm CaCO₃) | C | Alcalinidade Total (ppm CaCO₃) | D |
|-----------------------------|----------|---|----------|--|----------|
| 50 - 350 | 0,1 | 10 | 0,6 | 10 | 1,0 |
| 400 - 1100 | 0,2 | 12 | 0,7 | 12 | 1,0 |
| Temperatura (°C) | B | 14 | 0,8 | 14 | 1,2 |
| | | 18 | 0,9 | 18 | 1,3 |
| | | 23 | 1,0 | 23 | 1,4 |
| | | 28 | 1,1 | 28 | 1,5 |
| 0 | 2,6 | 35 | 1,2 | 36 | 1,6 |
| 2 | 2,5 | 44 | 1,3 | 45 | 1,7 |
| 7 | 2,4 | 56 | 1,4 | 56 | 1,8 |
| 10 | 2,3 | 70 | 1,5 | 70 | 1,9 |
| 14 | 2,2 | 88 | 1,6 | 88 | 2,0 |
| 18 | 2,1 | 111 | 1,7 | 111 | 2,1 |
| 22 | 2,0 | 139 | 1,8 | 140 | 2,2 |
| 28 | 1,9 | 175 | 1,9 | 177 | 2,3 |
| 32 | 1,8 | 230 | 2,0 | 230 | 2,4 |
| 38 | 1,7 | 280 | 2,1 | 280 | 2,5 |
| 44 | 1,6 | 350 | 2,2 | 360 | 2,6 |
| 51 | 1,5 | 440 | 2,3 | 450 | 2,7 |
| 57 | 1,4 | 560 | 2,4 | 560 | 2,8 |
| 64 | 1,3 | 700 | 2,5 | 700 | 2,9 |
| 72 | 1,2 | 850 | 2,6 | 880 | 3,0 |
| 82 | 1,1 | 1050 | 2,7 | | |

Um valor positivo do Índice de Estabilidade de Langelier indica a possibilidade de precipitação de carbonato de cálcio (água incrustante) e um valor negativo indica que não haverá precipitação, isto é, a água é agressiva ao carbonato de cálcio [13]. Quando o índice for igual a zero, ocorrerá o equilíbrio de saturação, não havendo formação de crostas.

No entanto, este índice não deve ser usado como medida quantitativa, porque duas águas diferentes, uma com baixa dureza e, portanto, corrosiva e outra com alta dureza e, portanto, incrustante, podem apresentar o mesmo Índice de Saturação ou de Langelier [13].

RYSNAR [20] determinou um Índice de Estabilidade, conhecido como RSI (Índice de Estabilidade de Rysnar), que permite uma melhor previsão da tendência incrustante ou corrosiva de uma água e corresponde a seguinte equação:

$$RSI = 2(pH_s) - pH_a \quad (II.27)$$

Por outro lado, PUCKORIUS [21] criou um outro Índice, conhecido como PSI (Índice de Estabilidade de Puckorius) que modifica a maneira de calcular os índices existentes, com a finalidade de melhorar sua exatidão, na previsão de incrustações. Sua determinação consiste inicialmente na determinação dos valores de pH, de maneira idêntica aos cálculos feitos para os Índices de Estabilidade de Langelier e Rysnar. O Índice de Estabilidade de Puckorius (PSI) corresponde a seguinte equação:

$$PSI = 2pH_s - (pH_{eq}) \quad (II.28)$$

O pH de equilíbrio (pH_{eq}) é calculado pela fórmula:

$$pHeq = 1,465 \times \log AT + 4,54 \quad (II.29)$$

Onde:

- AT = Alcalinidade total em ppm $CaCO_3$.

De acordo com GENTIL [16], comparando-se estes índices, verifica-se que:

- O Índice de Estabilidade de Puckorius (PSI) é específico para prever incrustações em águas de resfriamento e compatível com águas de torres a níveis de pH maiores que 7,5 e tão altas quanto 9,0;
- Os Índices de Estabilidade de Langelier (LSI) e Rysnar (RSI) devem ser usados para prever incrustações de carbonato de cálcio em águas de abastecimento.

A Tabela II.6 exemplifica as condições da água de resfriamento referentes aos valores dos três índices de estabilidade:

Tabela II.6: Condições referentes aos valores dos Índices de Estabilidade de Langelier (LSI), de Rysnar (RSI) e de Puckorius (PSI). [13]

| LSI | RSI / PSI | Condição |
|------|-----------|---|
| 3,0 | 3,0 | Incrustação extremamente severa |
| 2,0 | 4,0 | Muito severa |
| 1,0 | 5,0 | Severa |
| 0,5 | 5,5 | Moderada |
| 0,0 | 6,0 | Água estável |
| -0,2 | 6,5 | Sem incrustação, tendência muito leve para dissolver |
| -0,5 | 7,0 | Sem incrustação, tendência leve para dissolver |
| -1,0 | 8,0 | Sem incrustação, tendência moderada para dissolver |
| -2,0 | 9,0 | Sem incrustação, tendência forte para dissolver |
| -3,0 | 10,0 | Sem incrustação, tendência muito forte para dissolver |

A precipitação do carbonato de cálcio pode ser inibida por tratamento químico. Um grupo eficiente de substâncias é o Fosfato Polimérico inorgânico. Esta classe de compostos inclui os sais de Pirofosfatos, Tripolifosfatos e Hexametafosfatos. Eles inibem a formação de cristais de CaCO_3 , suprimindo ambas nucleações e crescimento do cristal.

Segundo ASHCRAFT [22], outros compostos que se mostram eficientes pertencem à classe conhecida como Fosfonatos. Dois dos compostos mais comuns são o Ácido Metileno Fosfônico (AMP) e o Ácido 1-Hidroxietilideno – 1, 1 – Difosfônico (HEDP). Estes compostos têm estabilidade hidrolítica maior do que os polifosfatos. O AMP degrada-se na presença de cloro em íons Ortofosfatos (PO_4^{3-}). A adição de íons zinco (Zn^{2+}) estabiliza significativamente a molécula de AMP, mantendo o seu controle sobre a precipitação do carbonato de cálcio. Embora o HEDP seja menos afetado pelo cloro do que o AMP, no mínimo 50% do HEDP é degradado a ortofosfato em concentrações de cloro residual de 0,2 a 0,5 mg/L (ppm).

Os polímeros orgânicos (Poliacrilatos, Polimetacrilatos, Polimaleatos) também têm sido inibidores eficientes de CaCO_3 . Eles se adsorvem dentro da estrutura de cristal do CaCO_3 , limitando o seu crescimento bem como a formação de crostas na superfície metálica. Eles são considerados como dispersantes, pois retardam o crescimento do

CaCO₃ pela manutenção de pequenas partículas de material cristalino distorcido em suspensão.

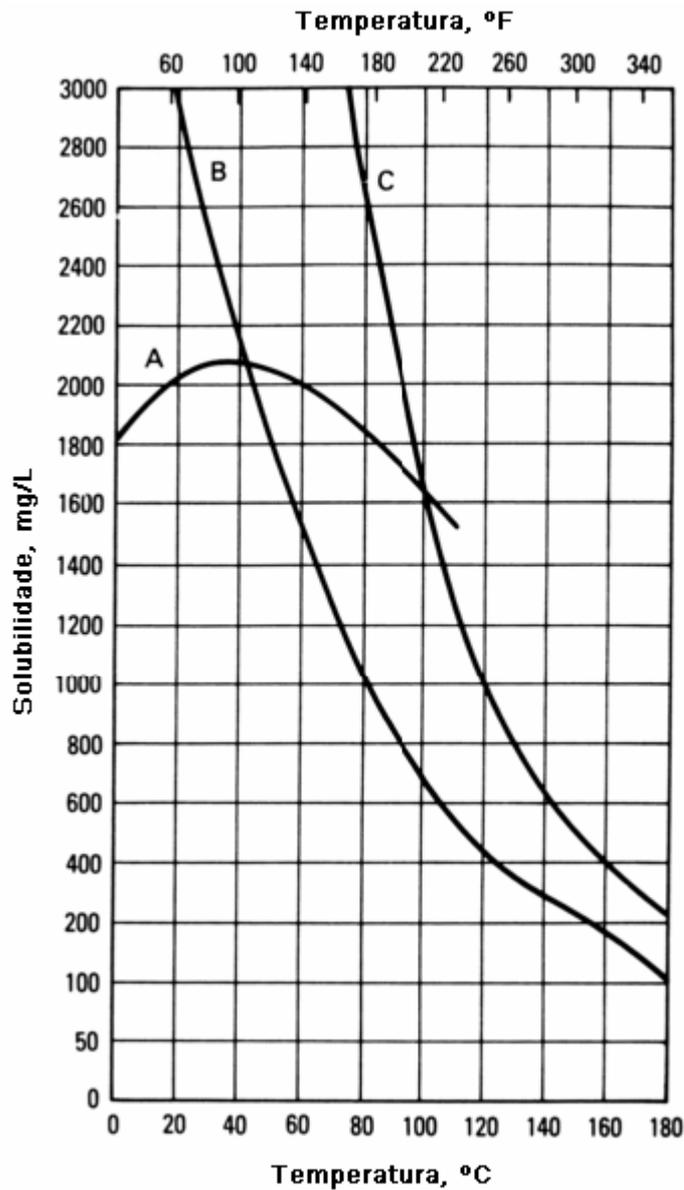
De acordo com SMITH e MILES [23], os compostos bifuncionais, como o Ácido Fosfínico Carboxílico, vêm sendo muito pesquisados ultimamente. São moléculas simples que combinam ambos grupos orgânicos de fósforo e ácido carboxílico. Elas são capazes de auxiliar eficientemente a inibição do carbonato de cálcio agindo, ao mesmo tempo, como dispersante na solução. No entanto, são muito mais caros do que os polímeros de baixo peso molecular, dos polifosfatos ou fosfonatos.

PASTRIDGE e WHITE [24] relatam que o sulfato de cálcio (CaSO₄) também pode existir em várias formas na água de resfriamento industrial, sendo a forma mais comum a Gipsita (CaSO₄.2H₂O). Sua solubilidade em função da temperatura é mostrada na Figura II.10.

Devido à gipsita ser mais solúvel do que o carbonato de cálcio pelo fator mínimo de 50, ele irá precipitar somente após o último depósito tiver sido formado, dentro da faixa de pH 7,0 a 9,0. Este fenômeno fornece uma base para a adição de H₂SO₄ para controlar o efeito do CaCO₃ nos sistemas abertos de água de resfriamento. O limite superior para a concentração de cálcio e sulfato na ausência de inibidor é expresso por:

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 500.000 \quad (II.30)$$

Onde os valores de concentração iônica são expressos em mg/L.



Reagente A: CaSO₄.2H₂O;
Reagente B: CaSO₄ anidro;
Reagente C: CaSO₄.1/2H₂O.

Figura II.10: Gráfico de solubilidade do sulfato de cálcio (CaSO₄) versus temperatura da água.[15]

De acordo com RALSTON [25], os depósitos de sulfato de cálcio podem ser mais efetivamente controlados com Poliacrilatos, Copolímeros e Fosfino-carboxilatos. Esses poliacrilatos são estáveis sobre uma ampla faixa de pH e temperatura. O modo básico de inibição é através da distorção e dispersão do cristal que previne ou retarda a precipitação.

Outra substância que também controla [22] a precipitação do CaSO_4 é o fosfonato AMP. De fato, a família dos Aminofosfonatos tem-se mostrado extremamente eficiente.

No entanto, GENTIL [16] afirma que na presença de íons sulfato (SO_4^{2-}), também se deve considerar a possibilidade de ocorrência de corrosão microbiológica, por bactérias redutoras de sulfato, como a *Desulfovibrio desulfuricans*, acelerando, portanto, o processo corrosivo.

Segundo BOFFARDI e SCHWEITZER [14], o depósito de fosfato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] também tem se tornado mais comum em sistemas abertos de água de resfriamento. O aumento do pH, da concentração de cálcio e da adição de fosfato ao tratamento químico tem fornecido o potencial para este depósito se formar na superfície do trocador de calor.

O fosfato de cálcio é um depósito extremamente difícil de inibir. Contudo, a formação deste depósito tenaz pode ser controlada com copolímeros (Ácido Acrílico – Hidroxipropilacrilato, Ácido Estireno Sulfônico – Ácido Maleico, Ácido Acrílico – Ácido Sulfônico, Ácido Fosfônico / Ácido Acrílico – Ácido Organo Sulfônico). Eles funcionam modificando a morfologia e o tamanho do depósito de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enquanto agem como dispersantes para prevenir a adesão do fosfato de cálcio na superfície do trocador de calor.

Adicionalmente, os silicatos de cálcio (CaSiO_3) e de magnésio (MgSiO_3) também tendem a se desenvolver [14] sob condições mais alcalinas na água de resfriamento industrial, na qual o pH é aproximadamente 8,5 ou maior. Esses depósitos são muito tenazes e densos, de difícil remoção da superfície do trocador de calor. Embora a solubilidade da sílica (SiO_2) aumente com o pH, a solubilidade do silicato alcalino diminui com o aumento do pH.

Um limite superior para a concentração de SiO_2 é 150 mg/L (ppm) na água de recirculação, embora outros fatores afetem este valor. A adição de tratamento químico como uma medida preventiva é essencialmente ineficiente. O método de controle mais

eficiente é manter a concentração de SiO₂ nos sistemas abertos de resfriamento abaixo do limite de 150 mg/L (ppm).

II.4.3 - Depósitos em Sistemas de Resfriamento

Existe uma diferença significativa entre os processos de formação de incrustações e depósitos. O processo de incrustação envolve uma etapa de nucleação / formação de cristais, enquanto os depósitos são formados por sedimentação de sólidos em suspensão na água. Em geral, essas partículas em suspensão incluem matéria orgânica e inorgânica e, em alguns casos, se associam às incrustações originando depósitos de natureza mista.[13]

Existem diferentes tipos causadores de depósitos e uma grande variedade de fontes de contaminação em sistemas de resfriamento. Eis algumas:

- Partículas de argila e matéria orgânica em suspensão no ar que são absorvidas na torre de resfriamento e também são introduzidas através da água de reposição;
- Compostos de ferro originalmente solúveis que são oxidados e se insolubilizam;
- Produtos de corrosão das tubulações de água de reposição que contaminam o sistema e formam depósitos.

No entanto, os depósitos também podem ser de origem microbiológica. A presença e o crescimento de matéria viva são comumente referidos como “biofouling”. O biofouling pode interferir no fluxo de água através dos trocadores de calor e das tubulações, inibindo a transferência de calor e contribuindo para corrosão de todo o sistema de resfriamento.[13]

Sistemas de recirculação de águas de resfriamento são incubadoras ideais para o crescimento e proliferação dos microorganismos. Água saturada em oxigênio, exposta à luz solar, mantida a 30-60°C, tendo um pH na faixa de 6,0 a 9,0 e nutrientes abundantes podem prontamente sustentar o crescimento dos microorganismos. Embora o depósito

biológico interfira na transferência térmica, ele se faz, deste modo, de uma maneira bastante diferente do que os depósitos inertes.

O mecanismo de formação do biofilme é iniciado pela adsorção da matéria orgânica, presente no volume de água, na superfície metálica [15]. O transporte das partículas microbiológicas para a superfície ocorre como um resultado do fluxo turbulento. O ataque dos microorganismos à superfície e o crescimento ocorrem através da assimilação dos nutrientes. Eventualmente, um pouco do biofilme formado é removido e retorna ao fluxo de água para repetir seu processo de desenvolvimento.

Três grandes classes de microorganismos estão associadas a sistemas de recirculação de águas de resfriamento:

- Algas;
- Fungos;
- Bactérias.

As algas podem variar de espécies celulares muito simples (unicelular) para espécies multicelulares. Estas últimas existem sob diversas formas, incluindo massas de limo compostas de várias células ou longos cordões (filamentos). Todas as algas contêm pigmentos coloridos, sendo o mais importante a clorofila. Algas geralmente florescem na superfície úmida exposta ao oxigênio e à luz solar, tais como as ripas de madeira expostas nas torres de resfriamento, peneiras, eliminadores e distribuidores de água. Seu impacto na corrosão do metal pode ser severo. A grande massa de limo contribui para a corrosão por crêvice e por pite. O crescimento massivo pode prejudicar a própria inibição da água por obstrução da peneira, restrição do fluxo e interferência na sucção da bomba.

Os fungos são parecidos com as algas, mas não contêm clorofila. As principais formas de interesse são os organismos esporulados (mofos e leveduras). Eles precisam de umidade e ar, mas não de luz solar. Os fungos consomem componentes de madeira, causando sua deterioração e decomposição interna (madeira podre).

As bactérias são organismos microscópicos unicelulares similares às algas, mas carentes de clorofila. Os nutrientes necessários para o crescimento estão presentes na solução e estão aliados a uma certa quantidade de umidade.

A presença de oxigênio não é necessária para todas as espécies de bactérias. As bactérias aeróbias precisam de oxigênio livre para o crescimento, mas as bactérias anaeróbias crescem na ausência de oxigênio.

Águas ácidas produzidas por algumas formas de bactérias atacam diretamente a superfície metálica. Uma espécie bastante comum é a bactéria redutora de sulfato (BRS), em especial, a já citada *Desulfovibrio desulfuricans*. Esses organismos são anaeróbios e convertem compostos de enxofre dissolvidos (como exemplo: SO_4^{2-}) em sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H_2S). O aço-carbono, o aço-inoxidável e as ligas de cobre são severamente corroídos em presença de H_2S . Taxas de corrosão tão elevadas como 2,5 mm/ano podem ocorrer sob condições ótimas de crescimento. As seguintes reações ocorrem:



A formação de depósitos pretos de sulfeto de ferro (FeS) em conjunto com o odor de ovo podre é uma característica do ataque pelas bactérias redutoras de sulfato.

Outro organismo comum em águas de resfriamento industrial é a bactéria nitrificante, que pode oxidar a amônia (NH_3) em íons nitrato (NO_3^-). Isto é acompanhado pela redução do pH e ocorre de acordo com a equação:



Uma rápida dissolução uniforme das ligas de cobre e do aço pode ocorrer. Inibidores de corrosão do aço à base de nitritos podem ser classificados como ineficientes por causa da sua oxidação a nitrato por esta bactéria. Por isso que os nitritos são usados em sistemas fechados.

Muitos outros grupos de bactérias existem nas águas de resfriamento industrial. A bactéria de deposição de ferro pode oxidar os íons Fe^{2+} solúveis em água em óxidos de ferro insolúveis ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que irão subsequenteiramente se depositar no interior das tubulações, reduzindo o fluxo e agravando a corrosão por crêvice. A bactéria formadora de limo gera uma massa densa, grudenta que impede o fluxo de água e contribui para incrustação, sustentando o crescimento de outros microorganismos.

II.5 - CONTROLE DA CORROSÃO, INCRUSTAÇÃO E DEPÓSITOS:

II.5.1 - Inibidores de Corrosão:

A solução para os problemas de corrosão em sistemas de resfriamento envolve a aplicação de produtos químicos, denominados inibidores de corrosão, que formam películas protetoras sobre as superfícies metálicas. [13]

Os inibidores atuam retardando ou impedindo as reações que ocorrem nas áreas anódicas e catódicas das células de corrosão. Em geral, para que isto ocorra, os inibidores reagem com os produtos de corrosão inicialmente formados na área anódica ou com a alcalinidade catódica, resultando na formação de filmes aderentes e insolúveis que protegem os metais.

A aplicação de dois ou mais inibidores no mesmo sistema apresenta algumas vantagens importantes:

- O controle da corrosão é mais efetivo e estável, devido ao efeito sinérgico da combinação de inibidores, ou seja, o resultado da ação conjunta de vários inibidores é maior que a soma de suas contribuições individuais;
- Os custos são reduzidos devido às baixas concentrações de inibidores e o impacto no meio ambiente é sensivelmente menor.

Os inibidores catódicos atuam sobre as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo

a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica.[16]

Sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel são usados como inibidores catódicos, pois os íons Zn^{++} , Mg^{++} e Ni^{++} formam com as hidroxilas, OH^- , na área catódica, os respectivos hidróxidos insolúveis: $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, retardando o processo corrosivo. Os sais de zinco são os mais usuais, principalmente em sistemas de resfriamento.

Segundo GENTIL [16], os inibidores catódicos agem fazendo uma polarização catódica e, como o metal no catodo não entra em solução mesmo que este esteja completamente coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas. Logo, esses inibidores, quaisquer que sejam as suas concentrações, são considerados mais seguros, o que não ocorre com os anódicos.

Já os inibidores anódicos atuam impedindo ou atenuando reações anódicas. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e insolúvel na superfície do metal, favorecendo à polarização anódica.[16]

Os inibidores anódicos são subdivididos em oxidantes e não-oxidantes. Entre os anódicos oxidantes, pode-se citar os cromatos e nitritos. Os cromatos, já foram amplamente utilizados, porém seu uso é hoje proibido devido ao seu caráter poluente. Um inibidor não-oxidante é o molibdato, que forma uma mistura protetora de óxido de ferro e molibdênio. Eles são usados em baixas concentrações, com misturas sinérgicas com Zn^{2+} , Ca^{2+} , fosfatos, fosfonatos e azóis. O molibdato não é poluente.

Em algumas ocasiões, costuma-se combinar o uso dos inibidores anódicos com os catódicos em sistemas de refrigeração. Esta mistura é denominada de inibidores mistos. DANTAS [26] relata que a aplicação de inibidores mistos tem resultado em soluções econômicas e eficazes. Ou seja, a mistura de inibidores tem como consequência a obtenção de um tratamento eficaz, a baixas concentrações de inibidores utilizados e com uma sensível diminuição da nucleação de pites nos metais.

II.5.2 - Sinergismo entre os Inibidores:

Atualmente, a utilização de apenas um inibidor de corrosão em sistemas de resfriamento não é recomendável, especialmente em sistemas abertos. Geralmente, dois ou mais inibidores são misturados com intuito de obter as vantagens de cada um, minimizando suas respectivas limitações. Assim sendo, os inibidores anódicos e catódicos são combinados para dar melhor proteção aos materiais (sinergismo), podendo haver também combinações de inibidores catódicos para dar polarização adicional ao catodo e controlar eficientemente a corrosão e, em situações menos comuns, combinações de inibidores anódicos para dar passivação extra. A Figura II.11 abaixo demonstra o efeito sinérgico:

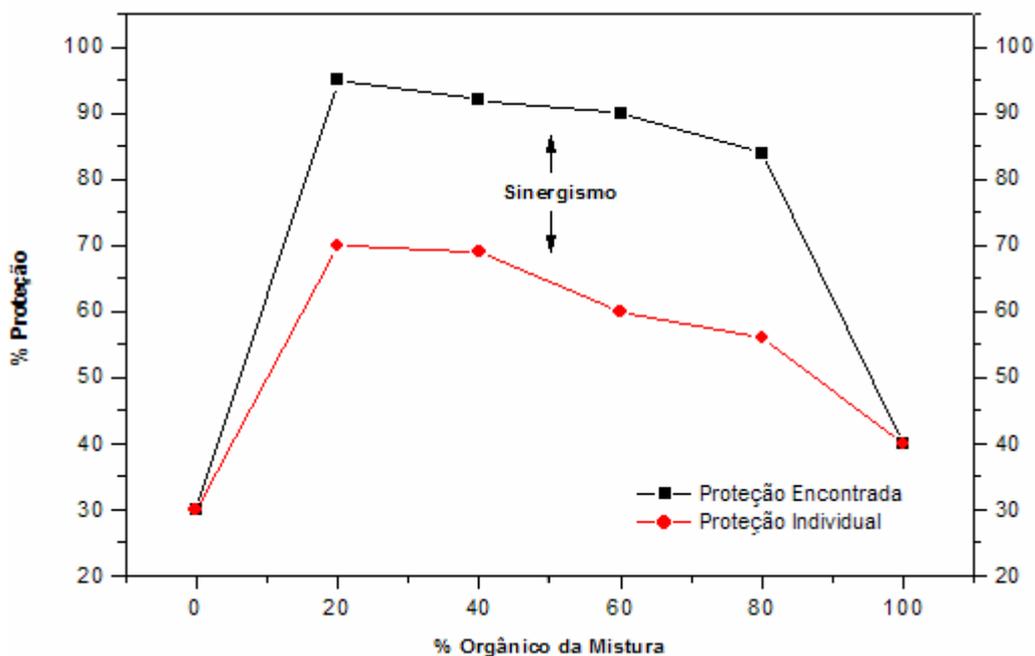


Figura II.11: Efeito sinérgico de uma mistura zinco-orgânico [17]

Apesar de os inibidores individuais oferecerem uma proteção metálica razoável, trabalhos na literatura [9,10,35,42] têm mostrado que a combinação de tais substâncias ultrapassa os resultados esperados. Os pontos positivos de cada inibidor atuam cumulativamente e os pontos negativos diminuem. Essas combinações oferecem performance mais favorável e custos mais baixos. [17]

II.5.3 - Eficiência do Inibidor:

A eficiência de um inibidor pode ser determinada pela utilização da expressão:

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (\text{II.34})$$

Onde:

- $E_f \equiv$ Eficiência em porcentagem;
- $T_s \equiv$ Taxa de corrosão sem uso de inibidor;
- $T_c \equiv$ Taxa de corrosão com uso de inibidor

II.5.4 - Inibidores de Incrustação:

O controle de incrustações em sistemas de água de resfriamento atualmente envolve o uso de dois métodos [13] :

- Controle de pH e alcalinidade de forma a evitar a supersaturação dos sais incrustantes (Ex: CaCO_3);
- Aplicação de inibidores de incrustação.

Segundo DANTAS [26], os inibidores de incrustação são produtos químicos utilizados em tratamentos de águas, cuja finalidade é evitar a deposição de sais minerais no sistema. Eles são basicamente divididos em agentes complexantes e agentes de superfície.

Os agentes complexantes são capazes de reagir com cátions, mantendo-os em solução sob a forma de complexos solúveis em água. Eles são utilizados frequentemente em sistemas fechados. Eis alguns exemplos: EDTA (Ácido etileno-diamino-tetraacético), NTA (Ácido nitrilo triacético) e o Ácido glucônico.

Os agentes de superfície (ou agentes dispersantes) mesmo em concentrações subestequiométricas evitam que os cátions se precipitem, adsorvendo no núcleo de seus

cristais ou distorcendo estes cristais e impedindo o seu crescimento. Alguns exemplos de agentes dispersantes são: polifosfatos, polifosfonatos, fosfina carboxílicos e polímeros.

Com relação ao efeito que os polímeros exercem sobre a estabilização de soluções supersaturadas, o fato deles se tornarem adsorvidos ou incorporados dentro da estrutura do cristal significa que eles também influenciam na formação do cristal e na sua capacidade de crescimento. Eles se adsorvem sobre as superfícies de crescimento dos micro-cristais e alteram a estrutura o suficiente para o processo de crescimento diminuir, fazendo com que o equilíbrio se mova em direção à dissolução. Quando o micro-cristal se redissolve, o polímero é liberado de volta para a solução e o processo se repete. Na verdade, o polímero é reutilizado repetidamente e isto explica a razão pela qual baixas concentrações de polímeros podem ser usadas para efetivamente inibir níveis muito altos de compostos que formam incrustações. [13]

II.5.5 - Biocidas e Biodispersantes:

A fim de eliminar os microorganismos ou mesmo impedir o seu crescimento em sistemas de resfriamento, empregam-se produtos químicos denominados biocidas e biodispersantes [26].

Com relação aos biocidas usados em sistemas de resfriamento, eles são classificados como metabólicos, surfactantes, oxidantes e não oxidantes.

Os biocidas metabólicos, como o nome sugere, inibem o processo metabólico no interior do corpo da célula [13]. Uma vez que os biocidas estiverem incorporados dentro da célula ou dentro do sistema metabólico para funcionar, apresentam baixa atividade. Além disso, são também biodegradáveis. Quando a água de resfriamento é descartada para o efluente da planta, o baixo nível de material ativo presente é prontamente degradado pelos microorganismos. Alguns exemplos de biocidas metabólicos são: isotiazolonas, metileno bistiocianato (MBT), carbamatos, sulfonas e triazinas.

Os biocidas surfactantes, por sua vez, têm geralmente ação mais rápida devido à facilidade de penetração na membrana da célula. Diferentemente dos biocidas

metabólicos, não há necessidade de sua absorção no interior da célula. Eles atuam atacando a membrana da célula. Além disso, a toxicidade para o ser humano é bem baixa e estes biocidas são rapidamente degradados por uma variedade de mecanismos. Como exemplo de biocidas surfactantes, temos os compostos de aminas quaternárias.[13]

Os biocidas não-oxidantes têm uma ação mais específica para determinados tipos de microorganismos, como por exemplo, bactérias redutoras de sulfato e ferrobactérias, o que se constitui em uma vantagem com relação aos biocidas oxidantes. Os glutaraldeídos são um exemplo de biocida não-oxidante. [13]

Os biocidas oxidantes funcionam através das reações químicas com a membrana da célula, com o protoplasma e com as enzimas que os organismos produzem em seu metabolismo. Todos os biocidas oxidantes reagem com outras matérias oxidáveis na água, assim como células biológicas e biomassas. Os mais utilizados em sistemas de resfriamento são o cloro, o bromo e seus compostos.

Por outro lado, os biocidas não são frequentemente capazes de controlar a microflora séssil devido à substância polimérica extracelular produzida pela biomassa, que age como uma barreira impedindo a penetração do biocida. Para eliminar este biofilme, o microorganismo deve ser destruído e/ou a massa microbiológica desintegrada. Geralmente esta tarefa se torna mais difícil quando o biofilme alcança uma espessura que não permite a penetração do biocida. Neste caso, um biodispersante pode ajudar um biocida a conseguir atingir as células bacterianas. Logo, através da penetração no lodo biológico, eliminam-se as condições anaeróbicas que permitiriam, por exemplo, o crescimento das bactérias redutoras de sulfato. Portanto, a inclusão de biodispersante aumenta a eficácia do programa de controle microbiológico.

II.6 - TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS:

II.6.1 - Medidas de Potencial em Circuito Aberto:

Segundo WOLYNEC [29], o conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações dos processos corrosivos. No entanto, o

acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A seguir serão descritos os principais casos em que se detecta uma variação acentuada desse potencial:

- Dissolução da película de óxido, onde a maioria dos metais – principalmente os que passivam – apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente uma dissolução dessa película. Observa-se, então, que o potencial de corrosão se mantém num potencial mais elevado e, após um certo tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva.
- Formação de película de óxido por precipitação, onde – em alguns meios – se pode formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudopassiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película ocorre após certo tempo de imersão, ou seja, isso mostra que existe um tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente e, após essa variação, a superfície metálica fica recoberta por uma película protetora.

Os casos acima mostram como a medida de potencial de corrosão ou medida de potencial em circuito aberto, além de simples, constitui-se numa potente ferramenta de investigação.

II.6.2 - Curvas de Polarização Anódica e Catódica:

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a cinética dos processos de eletrodo, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta de corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos e/ou catódicos.

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização

de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. Assim sendo, se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão E_{corr} , nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica i_a é totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c , conforme mostrado na equação II.35:

$$i_{corr} = i_a = |i_c| \quad (II.35)$$

Contudo, num potencial E_a maior que E_{corr} , a corrente anódica i_a supera em magnitude o valor da corrente catódica i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (II.36)$$

De forma análoga, num potencial E_c menor que E_{corr} , a corrente catódica i_c supera em magnitude o valor da corrente anódica i_a e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_c - |i_a| < 0 \quad (II.37)$$

Estendendo esse procedimento a uma faixa de potenciais resulta num gráfico E vs Δi , onde o potenciostato determina as curvas de polarização das duas reações envolvidas.

Portanto, verifica-se que as curvas de polarização experimentais podem constituir-se numa importante ferramenta de investigação de processos corrosivos. Além disso, essas curvas podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão, tais como a taxa de corrosão, os declives de Tafel, e outros.

II.6.3 - Método de Polarização Linear:

STERN & GEARY [28] determinaram uma equação mais simples para a corrente de corrosão (i_{corr}), que pode ser escrita da seguinte forma:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} = BC \quad (II.38)$$

Onde:

$$B = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)} \quad (II.39)$$

$$C = \frac{1}{R_p} \quad (II.40)$$

- $i_{corr} \equiv$ corrente de corrosão (A);
- $R_p \equiv$ resistência de polarização ($K\Omega \cdot cm^2$);
- b_a e $b_c \equiv$ parâmetros de Tafel. (mV/década);
- $C \equiv$ corrodância. ($K^{-1}\Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$)

Segundo WOLINEC [29], a equação de Stern-Geary (II.38) é a base do método de polarização linear para a medida da corrente de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel b_a e b_c . Para o cálculo da corrente de corrosão i_{corr} é necessário o valor de R_p , o qual pode ser determinado a partir da curva de polarização plotada no gráfico E vs Δi , traçando-se a tangente à mesma no potencial de corrosão. Uma vez determinada a corrente de corrosão, pode ser utilizada a Lei de Faraday (equação II.41) para obtenção da taxa de corrosão do aço-carbono:

$$i_{corr} \cdot t = \frac{n \cdot F \cdot m}{M} \quad (II.41)$$

(Lei de Faraday)

Onde:

- $i_{corr} \equiv$ corrente de corrosão (A);
- $t \equiv$ tempo (s);
- $n \cdot F \equiv$ número de coulombs (C);
- $M \equiv$ peso molecular (g/mol);
- $m \equiv$ massa do metal corroído (g).

Como este trabalho tem por objetivo obter, não o valor absoluto da velocidade de corrosão, mas o valor destinado a permitir uma comparação entre os diferentes meios propostos, utilizou-se o valor fixo de B determinado por POURBAIX [30] nos principais circuitos de resfriamento. A Tabela II.7 a seguir fornece este valor bem como as condições necessárias para sua utilização:

Tabela II.7: Valor de B referente a equação $i_{\text{corr}} = B/R_p = BC$ [30]

| Material | Meio | B (mV) | T (°C) |
|-------------|---|--------|--------|
| Aço-carbono | Água de resfriamento | 33,0 | 40-60 |
| | Água com óleo | | |
| | Água sem inibidor | | |
| | Água com inibidor orgânico e inorgânico | | |
| | Água de poço | | |

De acordo com WOLINEC [29], a grande vantagem do método de polarização linear com relação ao método de extrapolação da reta de Tafel é a de que não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de $|\Delta E|$ de até 50 mV, ou mesmo menores, são suficientes. Dessa forma o sistema ensaiado sofre menor perturbação, visto que as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados. Deve-se ressaltar que no método de extrapolação da reta de Tafel os valores de $|\Delta E|$ chegam a ultrapassar 200 mV.

Contudo, STERN [31] propôs que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita com uma única medida de $(\Delta E, \Delta i)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (não maior que 10 mV) visto que próximo da origem à curva $\Delta E = f(\Delta i)$ é aproximadamente linear. Em outras palavras, o que se propõe é que o declive da tangente no potencial de corrosão seja substituído pelo declive da reta unindo o ponto $(\Delta E, \Delta i)$ a origem, isto é, seja feita a aproximação:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (\text{II.42})$$

II.7 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS INIBIDORES:

Nos últimos anos, a necessidade de limitar o consumo industrial de água tem levado as indústrias a reaproveitar o efluente de processo, com intuito de conservá-lo. Por sua vez, isto vem causando um aumento do ciclo de concentração nos sistemas de resfriamento, gerando uma água de qualidade inferior, com elevados níveis de sais dissolvidos, aumentando os processos de incrustação, deposição e corrosão.

Nesse sentido, muitas formulações de inibidores vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos com o intuito de melhorar a proteção metálica sob uma ampla variedade de condições operacionais. Essas formulações são conhecidas como sistemas multicomponentes, onde existe um efeito sinérgico dos inibidores atuando na proteção do metal.

Alguns dos principais inibidores envolvidos nesse sinergismo são o Molibdato de Sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Ortofosfato de Sódio ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Ácido 1,1 Hidroxietilideno Di-fosfônico (HEDP) e o íon Zinco (Zn^{2+}). Neste caso, o sinergismo entre os inibidores reduz a concentração necessária de cada um quando utilizados individualmente. A princípio, serão abordadas algumas características individuais dos inibidores e, mais adiante, o efeito sinérgico produzido por eles quando combinados.

De acordo com VAKASOVICH e FARR [32], o molibdato de sódio é um inibidor não oxidante e necessita de um agente oxidante para melhorar a formação de um filme de óxido protetor. Em sistemas aerados, o agente oxidante mais abundante é o oxigênio. Por outro lado, em sistemas fechados o molibdato é combinado com um agente oxidante, como, por exemplo, o Nitrito de Sódio (NaNO_2). Assim, tratamentos com íons molibdato têm pouca dependência do pH – sendo utilizados numa faixa de 5,5 a 8,5 – e da temperatura. São capazes de inibir tanto a corrosão por pite quanto ataques por aeração diferencial.

Segundo SAREMI *et al.* [33], a eficiência de inibição do molibdato aumenta proporcionalmente com a concentração e com a velocidade de circulação da água de resfriamento. O autor trabalhou com uma solução sintética, cuja composição está representada na Tabela II.8, num meio desaerado, à temperatura ambiente e pH 8,2.

Tabela II.8: Composição química da solução sintética [33]

| Íon | HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| Concentração (ppm) | 35 | 15 | 100 | 180 | 200 | 119 |

Observando os resultados, o autor concluiu que esses dois parâmetros foram responsáveis por promover a adsorção de molibdato e dos íons oxigênio na superfície metálica, levando à formação de um filme protetor com uma grande resistência de transferência de carga e uma baixa permeabilidade, como pode ser visto nas Figuras II.12 e II.13 abaixo:

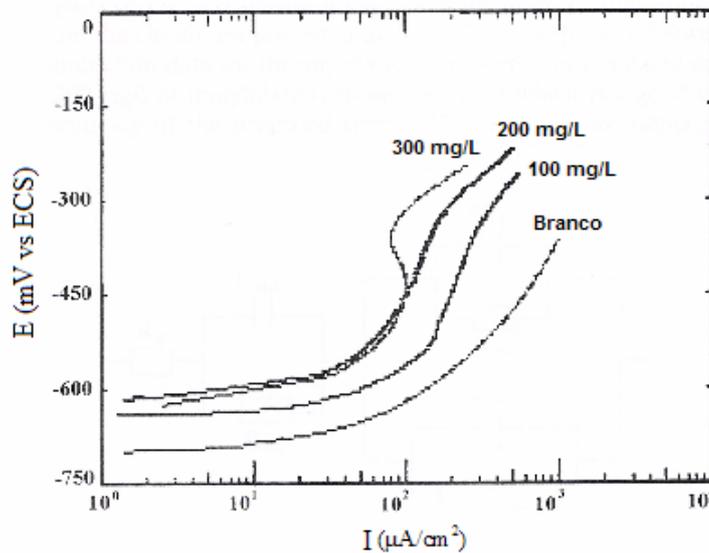


Figura II.12: Curva de polarização do aço-carbono contendo diferentes concentrações de molibdato. [33]

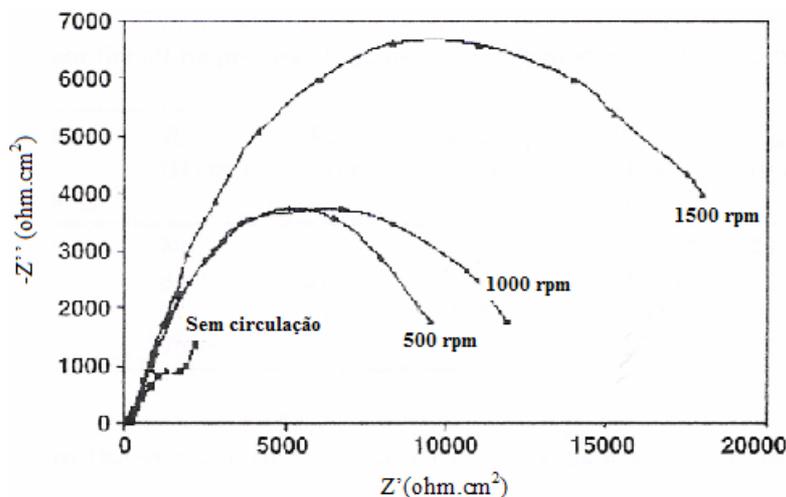


Figura II.13: Diagrama de Nyquist do aço-carbono numa solução contendo 300 mg/L de molibdato em diferentes velocidades de circulação. [33]

VIRTANEN *et al.* [34] constataram que, em soluções contendo NaCl 0,01 M, a adição de molibdato inibiu a corrosão por pites no aço-carbono. Entretanto, em soluções contendo NaCl 0,1 M, o molibdato não foi capaz de inibir a formação de pites no aço-carbono, mesmo em concentrações elevadas. Houve uma significativa redução na corrente transiente em relação às soluções isentas de molibdato (Figura II.14), indicando a substituição dos íons cloretos pelos íons molibdatos (Figura II.15). A facilidade da repassivação pode estar associada à precipitação de compostos solúveis de molibdato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) nos pites, agindo como um filme precursor para passivação.

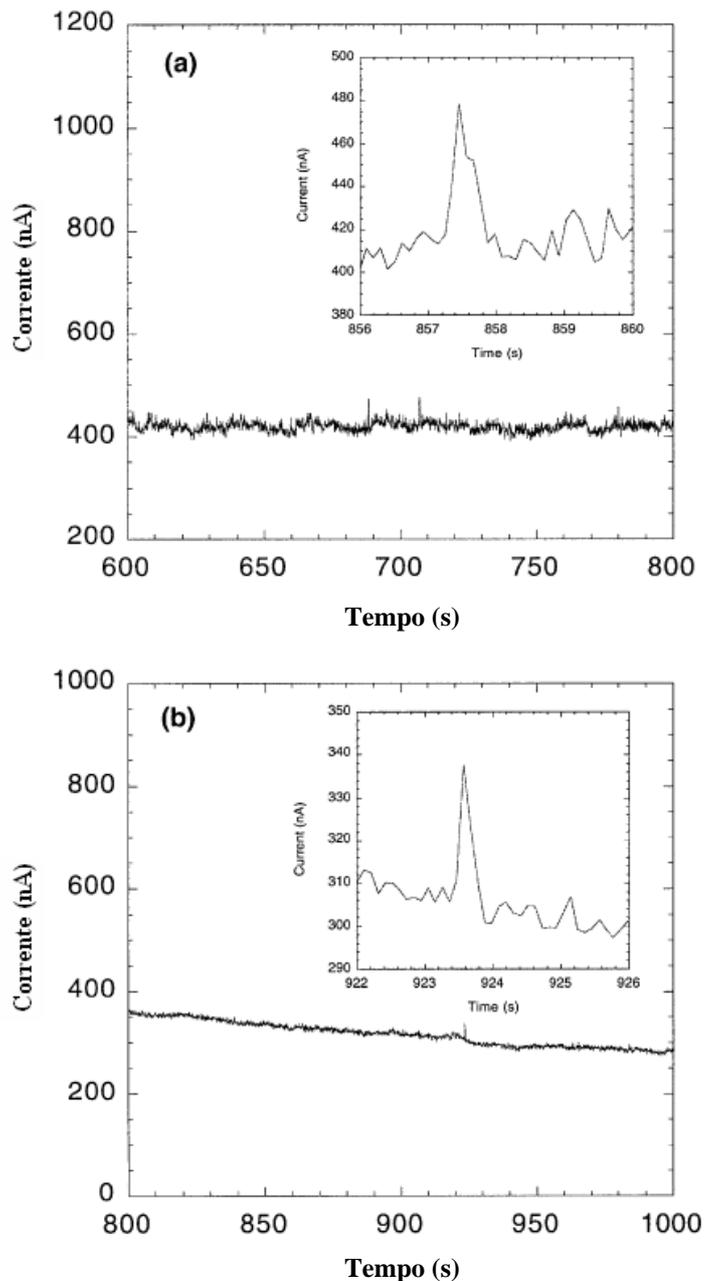


Figura II.14: Corrente vs Tempo em meios diferentes: (a) NaCl 0,1 M e (b) NaCl 0,1 M + $\text{Na}_2(\text{MoO}_4)_3$ 0,01 M. [34]

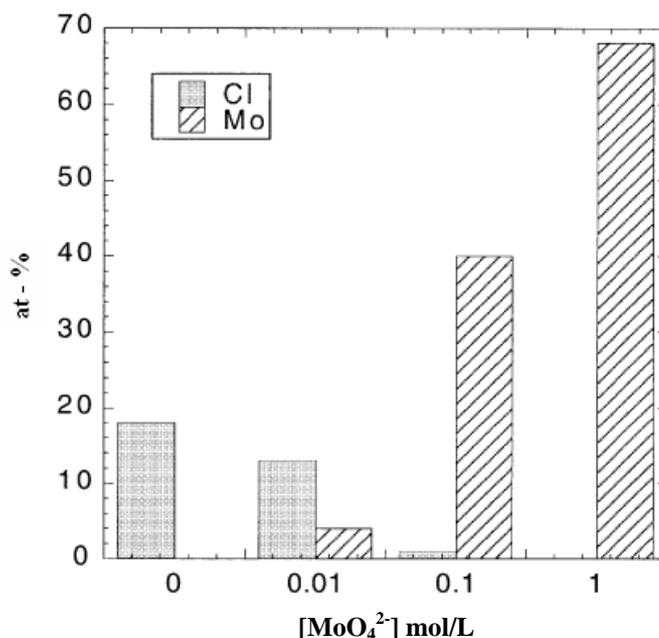


Figura II.15: Produtos de corrosão formados numa solução contendo NaCl 0,1 M em diversas concentrações de Na₂MoO₄. [34]

FERNANDES [35] constatou que, através da superposição dos diagramas de equilíbrio Mo-H₂O e Fe-H₂O, parte do domínio de corrosão do ferro indicada pelo triângulo não foi coberta pela passivação produzida pelo molibdato, resultando numa menor proteção do aço em relação ao inibidor cromato. Diante das condições experimentais utilizadas em seu trabalho – sistema aberto à temperatura ambiente e pH 7,5, onde o meio apresentava 30 ppm de Cl⁻ e 5 ppm de Ca²⁺ somado a 200 ppm de MoO₄²⁻ e 20 ppm de PO₄³⁻ – foi possível avaliar que o molibdato foi mais eficiente que o cromato para potenciais mais elevados, onde a formação de molibdatos e óxidos de molibdatos inibiram a formação de pites corroborado pelo crescimento mais lento da densidade de corrente de polarização. Isto se deve ao fato desses óxidos serem estáveis em condições como: baixos valores de pH e elevada concentração de cloretos.

De acordo com SHAMS EL DIN e WANG [36], numa solução contendo água destilada e íons molibdato (MoO₄²⁻) na temperatura de 30°C, o meio desaerado provocou uma diminuição nos valores de potencial (-700 mV) indicando a destruição do filme de óxido formado na superfície metálica. Por outro lado, em meio aerado, o potencial tendeu para valores maiores (-100 mV), denotando a passivação da superfície metálica. Vale ressaltar também que a adição de NaCl 0,01 mol/L e Na₂SO₄ 0,01 mol/L bem como o aumento da temperatura para 70°C provocaram um aumento do processo

corrosivo, sendo necessário aumentar a concentração de íons molibdato (MoO_4^{2-}) na solução a fim de se obter uma proteção mais uniforme na superfície metálica.

DANTAS [26] afirma que as principais vantagens do molibdato são as seguintes:

- Inibidor anódico eficiente;
- Seguro para o meio ambiente;
- Passiva pites e frestas;
- Estabilidade térmica e oxidativa;
- Não é afetado por redutores ou biocidas;
- Eficiente em ampla faixa de pH;
- Sinérgico em meio oxidante.

Segundo COHEN e PRYOR [37], o ortofosfato de sódio (Na_3PO_4) é um eficiente inibidor anódico na presença de oxigênio. Os autores afirmam que a habilidade do ortofosfato para inibir o aço está diretamente ligado ao oxigênio contido no sistema, pois os íons fosfatos (PO_4^{3-}) se aderem ao filme defeituoso de óxido de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), acelerando o crescimento do filme e prevenindo a difusão dos íons ferrosos (Fe^{2+}) da superfície metálica. No entanto, esta camada protetora é função do pH do meio. Para meios alcalinos ($\text{pH} > 8,0$), a habilidade para formação de depósitos aumenta podendo estimular a corrosão por depósitos. Em meio ácido ($\text{pH} < 6,5$), o filme protetor é destruído, deixando o metal suscetível ao ataque por pite.

Em sistemas de resfriamento, baixas concentrações de ortofosfato também podem provocar pites. Já em concentrações elevadas, o ortofosfato favorece a formação de depósitos. Geralmente, os níveis de tratamento em ortofosfato devem estar na faixa de 10 a 20 mg/L (ppm).

Segundo DANTAS [26], as proteções feitas com ortofosfatos são de excelente qualidade e custo muito baixo. Entretanto, na área catódica poderá haver uma precipitação maciça de fosfato de cálcio. Para evitar tais problemas, as concentrações de uso estão em torno de 10 ppm em ortofosfato (PO_4^{3-}).

Segundo SASTRI [48], concentrações em torno de 10 a 15 ppm de ortofosfatos foram suficientes no controle da corrosão em água de resfriamento com baixos teores de íons cloreto (Cl^-). A adição de íons zinco (Zn^{2+}) no meio apenas acelerou a formação e o reparo do filme protetor.

De acordo com GENTIL [16], o zinco é utilizado como inibidor catódico porque os seus íons (Zn^{2+}) formam com as hidroxilas (OH^-), na área catódica, o hidróxido de zinco [$\text{Zn}(\text{OH})_2$] insolúvel, desacelerando o processo corrosivo. Em pH acima de 7,5, a solubilidade do sal é rapidamente reduzida para valores abaixo de 1 ppm. No entanto, ela pode ser significativamente melhorada quando combinado com fosfonatos ou outros polímeros utilizados no controle de depósito.

Os íons zinco complexados, por exemplo, com fosfonatos, serão liberados para precipitar nas áreas catódicas [13]. O pH nessas regiões é suficientemente alto para romper o complexo e liberar o íon zinco. Por este motivo, o fosfonato é freqüentemente utilizado com o zinco, pois sua solubilidade é suficientemente baixa favorecendo uma rápida formação do filme protetor nas áreas catódicas.

DANTAS [26] afirma que os fosfonatos possuem uma estabilidade hidrolítica elevada mesmo em soluções ácidas e alcalinas, a temperaturas de até 270°C, com tempo de residência elevado e dureza alta. As concentrações utilizadas não devem exceder 30 ppm de produto ativo, já que acima delas, entram numa zona de turbidez maciça de fosfonato de cálcio, magnésio e ferro, extremamente aderente e incrustante. Além disso, quando se utilizam programas de cloração que não são as doses de choque, o uso de HEDP (Ácido 1,1 Hidroxietilideno Di-fosfônico) é vantajoso devido a sua taxa de reversão ser inexpressiva.

De acordo com KUZNETZOV [38], a introdução de agentes complexantes (por exemplo, o HEDP), na maioria dos casos, leva à proteção dos metais somente em águas duras, onde as propriedades de inibição são essencialmente resultados dos complexos de cálcio e magnésio que são formados.

As duas classes de fosfonatos mais utilizadas são [15] o HEDP (Ácido 1,2 Hidroxietilideno Di-fosfônico) e o AMP (Ácido Aminotrimetil Fosfônico). O HEDP, por sua vez, consegue ser melhor que o AMP, pois é mais resistente à oxidação durante um tempo maior de exposição e pode ser utilizado na presença de cloretos.

MARIN-CRUZ *et al.* [39] determinou que o inibidor HEDP reduziu a formação de crostas na superfície, sendo incorporado nos cristais, modificando a estrutura do carbonato de cálcio (CaCO_3) e adicionalmente, inibindo a superfície metálica da corrosão.

BOHNSACK *et. al.* [49] mostrou que a taxa de corrosão do aço-carbono na presença de 6 ppm de HEDP diminuiu para 2,3 mpy (polegadas por ano) num meio com baixa concentração de íons cloreto (Cl^-) e à temperatura ambiente.

Segundo VAKASOVICH e FARR [32], os tratamentos com inibidores em água de resfriamento consistem na combinação de íons molibdatos com outros inibidores para produzir sinergismo. Combinações com sais de zinco, fosfonatos (HEDP ou AMP), fosfatos inorgânicos, nitritos, carboxilatos e azóis têm mostrado significantes melhorias no controle da corrosão nos metais.

De acordo com ROBITAILE [40], muitos estudos foram realizados na formulação de composições baseadas em agentes menos tóxicos – embora mais caros – como, por exemplo, o molibdato. Segundo o autor, a combinação dos inibidores molibdato – fosfonato tem mostrado ação sinérgica. Eles são menos tóxicos e o molibdato de cálcio não é precipitado em água dura (pH 8,5). Ao mesmo tempo, o molibdato não tem propriedades oxidantes em soluções neutras e pode ser usado com muitos compostos orgânicos. Um exemplo de proteção eficiente (98,4%) do aço-carbono em água dura à pH 8,5 e temperatura de 40°C está na formulação contendo a seguinte composição: 5:3:0,7:0,7 (Na_2MoO_4 : HEDP: MBT:Zn).

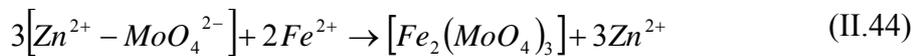
RAJENDRAN *et. al.* [50] mostraram que a formulação contendo 50 ppm de AMP, 300 ppm de íons molibdato (MoO_4^{2-}) e 50 ppm de íons zinco (Zn^{2+}) obteve uma eficiência de inibição de 96% enquanto que, a formulação com 50 ppm de HEDP, 300 ppm de íons molibdato (MoO_4^{2-}) e 10 ppm de íons zinco (Zn^{2+}) obteve 97% de

eficiência de inibição num meio com 60 ppm de íons cloreto (Cl⁻). Este comportamento revelou a existência de um sinergismo entre o HEDP-MoO₄²⁻, melhorando com a adição de íons zinco (Zn²⁺) no meio. Através dos resultados encontrados em sua pesquisa, o autor propôs o seguinte mecanismo de inibição:

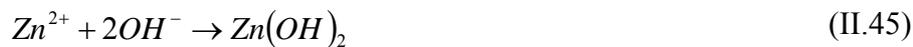
- No meio com 60 ppm de íons cloreto (Cl⁻), 50 ppm de HEDP, 300 ppm de íons molibdato (MoO₄²⁻) e 10 ppm de íons zinco (Zn²⁺) existe a formação dos seguintes complexos: [Zn²⁺-HEDP] e [Zn²⁺- MoO₄²⁻];
- Quando o metal é imerso no meio, os complexos [Zn²⁺-HEDP] e [Zn²⁺- MoO₄²⁻] se difundem do seio da solução para a superfície metálica. Então, o complexo [Zn²⁺-HEDP] é convertido para o complexo [Fe²⁺-HEDP] nas regiões anódicas:



- Similarmente, o complexo [Zn²⁺- MoO₄²⁻] é convertido para o complexo molibdato de ferro [Fe₂(MoO₄)₃]:



- Por sua vez, os íons zinco (Zn²⁺) livres na solução formam o composto Zn(OH)₂ nas regiões catódicas:



Assim, o filme protetor consiste dos complexos [Fe²⁺-HEDP] e [Fe₂(MoO₄)₃] e do composto Zn(OH)₂.

THOMAS e BRESKE [41] estudaram o efeito da combinação entre fosfatos – fosfonatos num meio cuja concentração de íons cloreto (Cl⁻) variou de 60 a 350 ppm e a concentração de íons cálcio (Ca²⁺) de 75 a 250 ppm. Em três meses de operação numa planta piloto, o aço-carbono corroeu numa taxa de corrosão de 0,05 mm/ano em 24 horas de imersão na presença desta combinação de inibidores. A concentração de

inibidores utilizada variou de 200 a 400 ppm. No entanto, ao final do ensaio, os filtros ficaram entupidos com depósitos de fosfato ferroso (FePO_4) e houve um crescimento de algas no topo da coluna de separação, levando à necessidade de duplicar a dosagem do biocida hipoclorito de sódio (NaOCl).

De acordo com o trabalho de XIMENES [42] – que foi realizado num circuito aberto à temperatura ambiente e pH 7,5, onde o meio apresentava 105 ppm de Cl^- e 100 ppm de Ca^{2+} nas condições mais rigorosas acrescentado de 50 ppm de HEDP e 30 ppm de Zn^{2+} de inibidores – o efeito de proteção do filme inibidor foi maior quando o íon Zn^{2+} foi introduzido no meio, pois o efeito sinérgico HEDP- Zn^{2+} tornou-se mais pronunciado. Na presença de zinco, o filme inibidor seria constituído de um complexo de HEDP- Fe^{++} e depósitos de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Provavelmente o filme protetor estaria adsorvido por toda a superfície do corpo de prova, conferindo boa proteção. No entanto, a adição de cálcio melhorou a adsorção do HEDP no corpo de prova, aumentando a eficiência do filme protetor.

Segundo KUZNETZOV [38], um fator importante na utilização do complexo Zn – HEDP está no fato de ser muito menos tóxico do que somente o HEDP (concentração máxima permitida = 5 ppm) e que o sal de zinco (Zn) é mais barato do que o HEDP. O autor ainda afirma que existe uma preocupação em reduzir os custos dos tratamentos de água em relação aos fosfonatos, diminuindo sua concentração sem afetar a sua eficiência de inibição. Os resultados em sistemas de resfriamento têm mostrado que a introdução de íons Zn^{2+} dentro dos limites aceitáveis vem sendo benéfica não somente para a proteção da corrosão e estabilidade do inibidor, mas também para a segurança ecológica, onde a formação de um filme protetor de íons Zn^{2+} é maior em relação aos fosfonatos. Logo, a concentração máxima permitida do complexo Zn – HEDP na água é maior do que para os ácidos fosfônicos ou fosfatos. Geralmente, a concentração total de inibidor utilizada é de 5 a 25 ppm.

De acordo com BURLOV *et al.* [43], num sistema de resfriamento de planta de refino de petróleo com pH na faixa de 6,5 a 8,0, a proteção ótima 90 a 93% para o aço-carbono foi obtida utilizando 5,0 ppm de HEDP e 7,5 ppm de Zn^{2+} , onde essas concentrações de inibidor não foram tóxicas à microflora do lodo ativo num equipamento, sendo necessária a limpeza biológica da água.

Segundo DANTAS [26], o complexo Zn – Fosfonato precipita um filme altamente protetor na área catódica e possibilita a redução da concentração de inibidor anódico. As concentrações necessárias de fosfonatos estão na ordem de 10 ppm como PO_4^{3-} e a de zinco como 1 a 2 ppm em Zn^{2+} .

Portanto, após mencionar algumas considerações a respeito dos inibidores e sua utilização nos sistemas de resfriamento industrial, foi possível obter informações importantes referentes à eficiência dos mesmos:

- FERNANDES [35] constatou que o molibdato é um inibidor anódico que possui um rendimento muito bom na presença de oxidantes e tem como principal característica a presença de um filme inibidor a potenciais elevados que, confere ao material, maior resistência à formação de pites. Por sua vez, sua utilização torna-se inviável devido ao custo elevado do produto e por exigir uma elevada concentração de inibidor para proteção;
- TORRES [9] também determinou sua eficiência misturando-o com outros inibidores (AHFC, Na_3PO_4 , HEDP). Neste caso, quando misturado com os inibidores (AHFC e Na_3PO_4), houve uma proteção mais eficiente com elevação do potencial e aumento do domínio de passivação. Por sua vez, quando neste meio contendo inibidores anódicos foi adicionado o HEDP, houve um decréscimo de potencial e uma diminuição pela metade na densidade de corrente. Mas estes valores foram considerados pequenos frente à quantidade de inibidor adicionado. Logo, verificou-se que a adição de HEDP não conferiu uma melhoria significativa na proteção;
- FILHO [10] estudou a eficiência do HEDP combinado com o AFC, que é um inibidor anódico e um ótimo dispersante. Neste caso, foi possível perceber o efeito sinérgico dos inibidores AFC e HEDP através da variação da temperatura e da agressividade do meio.
- No estudo de XIMENES [42], também foi possível constatar a importância da dureza da água na ação do inibidor HEDP em presença de zinco. Foi possível perceber o forte efeito sinérgico existente entre o íon Zn^{++} e o inibidor HEDP, bem como a ação do íon Ca^{++} na interação com este complexo a fim de se obter uma melhor eficiência do filme protetor.

II.8 – CICLOS DE CONCENTRAÇÃO:

Conforme descrito anteriormente, o ciclo de concentração de um sistema de resfriamento corresponde ao número de vezes em que a quantidade de sais dissolvidos presentes na água de resfriamento se concentra em relação à água de reposição, devido aos processos de evaporação e purga.

Segundo MOSAYEBI *et. al.* [51], uma combinação de inibidores foi preparada para controlar a corrosão do aço-carbono num meio com elevado teor de íons cloreto (Cl⁻) à temperatura de 42°C. A Tabela II.9 a seguir mostra a composição do meio:

Tabela II.9: Composição do meio estudado [51]

| Componente | Composição (ppm) |
|--------------------------------|-------------------------|
| Ca ²⁺ | 400 |
| Cl ⁻ | 1200 |
| MoO ₄ ²⁻ | 3,8 |
| HEDP | 12,1 |
| Zn ²⁺ | 3,0 |

Sendo assim, os resultados indicaram que a formulação de inibidores proposta mostrou uma redução da corrosão do aço-carbono, mas não foi capaz de controlá-la devido à reduzida quantidade de inibidores utilizada no experimento.

Outros trabalhos [45,46] relatam que as indústrias – principalmente as petroquímicas – vêm adotando um aumento dos ciclos de concentração com o propósito de reduzir o consumo de água tratada, a qual se encontra cada vez mais escassa [1]. Em nosso país, um dos casos mais recentes é a Petroquímica União [47], que após uma série de problemas em seu sistema de resfriamento, implantou um novo tratamento com inibidores de corrosão utilizando substâncias resistentes aos halógenos, capazes de suportar até 6 ciclos de concentração, sendo que a água utilizada na reposição passou a ser 100% fluvial. A Tabela II.10 a seguir, traz a composição da água de resfriamento utilizada na unidade petroquímica:

Tabela II.10: Composição da água de resfriamento [47]

| Componente | Unidade | Set/1998 à Dez/1998 | | Dez/1998 à Abr/1999 | |
|--|---------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | | Máximo | Média | Máximo | Média |
| pH à 25°C | - | 7,8 | 7,3 | 8,5 | 7,4 |
| Alcalinidade | mg/L | 120 | 65 | 170 | 88 |
| Ca ²⁺ como CaCO ₃ | mg/L | 450 | 305 | 440 | 394 |
| Ferro | mg/L | 3 | 1,9 | 2 | 1,3 |
| Cloreto como Cl ⁻ | mg/L | 720 | 530 | 848 | 610 |
| Sulfato (SO ₄ ²⁻) | mg/L | 195 | 165 | 440 | 290 |
| Sólidos suspensos | mg/L | 13 | 65 | 126 | 34 |
| Turbidez | mg/L | 160 | 90 | 180 | 48 |
| Condutividade | µmhos | 4690 | 2950 | 3990 | 2850 |
| o-PO ₄ ³⁻ filtrado | mg/L | 16,5 | 11,5 | 18 | 13,2 |
| Zn filtrado | mg/L | 5,3 | 2,5 | 1,9 | 0,7 |
| Matéria orgânica | mg/L | 91 | 43 | 26 | 43 |
| Cloro livre | mg/L | 1,5 | 0,8 | 1 | 0,4 |
| Ciclos | mg/L | 6,8 | 4,7 | 6,7 | 5,9 |

De acordo com a Tabela II.10, o período de setembro de 1998 a dezembro de 1998 corresponde a composição da água de resfriamento no início do tratamento, onde a reposição constituía 70% de água fluvial e 30% de água municipal. A partir de dezembro de 1998, a reposição passou a ser abastecida com 100% de água fluvial.

Sendo assim, a limpeza dos equipamentos e a implantação de uma nova mistura de inibidores de corrosão trouxeram os seguintes benefícios na unidade petroquímica:

- Redução de custos através da utilização de 100% de água fluvial como reposição na torre de resfriamento, ao invés da mistura de água municipal / fluvial;
- Operação da torre de resfriamento com ciclos maiores, ou seja, seis ciclos. Isto levou a uma redução de vazão na descarga da torre, minimizando o impacto ambiental e diminuindo os custos do programa de tratamento.
- Redução das taxas de corrosão em aço carbono e cobre / liga, ou seja, menor que 2,0 mpy e 0,3 mpy, respectivamente, levando a um prolongamento da vida útil dos equipamentos e redução dos custos operacionais e de manutenção;

Baseando-se nesta tendência das indústrias em elevar os ciclos de concentração, procurou-se elaborar, baseando-se na literatura [45,46,47], uma água de resfriamento sintética com características bem agressivas. Basicamente, foram utilizados os íons cloreto (Cl⁻) e cálcio (Ca²⁺) em concentrações bem elevadas, simulando, em um sistema aberto, um sistema de fechado de resfriamento operando com aproximadamente 10 ciclos de concentração.

No capítulo a seguir, serão apresentadas as concentrações dos inibidores e dos íons que compreendem a água de resfriamento sintética.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais de ensaio, as soluções e os equipamentos utilizados no sistema de circuito fechado (Loop), bem como a descrição de cada um de seus componentes e a metodologia empregada na realização dos experimentos.

III.1 - MATERIAIS UTILIZADOS:

III.1.1 - Materiais:

O aço utilizado como eletrodo de trabalho e corpo-de-prova de perda de massa foi o aço-carbono ASTM 1020, cuja composição química nominal é indicada na Tabela III.1:

Tabela III.1: Composição química do aço-carbono ASTM 1020

| Aço-carbono | C | Mn | P, máx. | S, máx. |
|-------------|-------------|-----------|---------|---------|
| % em peso | 0,17 - 0,24 | 0,3 - 0,6 | 0,04 | 0,05 |

Os corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos utilizados no sistema de circuito fechado foram confeccionados na forma de tarugo de diâmetro 5 mm e em triplicata e foram embutidos em teflon que, por sua vez, foi envolvido por um tubo de aço inoxidável AISI 304 de diâmetro 25,4 mm, conforme ilustrado na Figura III.1. Os corpos-de-prova foram lixados até a lixa de granulometria 220, lavados com água destilada e álcool anidro, e secos com jato de ar quente. Em seguida, foram conectados na linha do circuito fechado de resfriamento.



Figura III.1: Exemplo de um corpo-de-prova utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Os corpos-de-prova para medidas de perda de massa consistiram de cupons de dimensões 75 x 12,5 x 2,0 mm e furo de 6,0 mm de diâmetro para fixação num suporte de PVC. Uma vez fixados no suporte, eles foram introduzidos na “árvore de corrosão” do circuito fechado. A preparação da superfície destes cupons foi através de jateamento com areia. Um total de cinco cupons foram utilizados, sendo quatro cupons introduzidos na “árvore de corrosão” e um guardado para servir de controle para a perda de massa proveniente da decapagem que foi feita no final de cada ensaio com solução de Clark – Ácido clorídrico (HCl), Óxido de antimônio III (Sb_2O_3) e Cloreto estanhoso ($SnCl_2$). A Figura III.2 mostra um exemplo do cupom de perda de massa utilizado no Loop:



Figura III.2: Exemplo de um cupom de perda massa utilizado no Loop.

III.1.2 - Reagentes Utilizados:

Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação da solução sintética para realização dos ensaios:

- Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$);
- Cloreto de Sódio (NaCl);

- Ácido Clorídrico (HCl) 0,1 mol/L;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 mol/L.
- Molibdato de Sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- Ortofosfato de Sódio ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);
- Cloreto de Zinco (ZnCl_2);
- Ácido 1,2 Hidroxi Etilideno Di-fosfônico (HEDP).

Dos reagentes utilizados acima, somente o HEDP apresentou 60% de seus ativos em solução. Todos os outros se encontravam puros para análise (P.A.). Mais adiante, será descrita a metodologia utilizada para preparar as soluções estudadas no trabalho.

III.1.3 - Sistema de Circuito Fechado (Loop):

Na realização dos experimentos, utilizou-se um sistema de circuito fechado (loop) para monitorar a corrosão por meio de técnicas eletroquímicas e medidas de perda de massa, assim como o controle da temperatura e da vazão.

O sistema é composto por um reservatório (cuba) de polipropileno, com tampa, tubos e conexões do mesmo material, o qual é mais resistente a temperaturas mais altas do que o PVC. Os tubos e conexões têm 1 polegada (25,4 mm) de diâmetro nominal e a capacidade volumétrica total do sistema é de 18 litros. A Figura III.3 ilustra o equipamento utilizado nos ensaios:



Figura III.3: Sistema de circuito fechado (Loop) utilizado nos ensaios.

A circulação da solução no sistema fechado foi realizada com uma bomba centrífuga de 1/125 hp com vazão de 24 L/min, o que resulta numa velocidade de 0,8 m/s, valor este condizente com as situações reais no campo. Todos os componentes da bomba em contato com o fluido eram de material não-metálico para evitar a contaminação química da solução por um possível processo de dissolução metálica.

O circuito contou ainda com a instalação de um medidor de vazão tipo flutuante e válvula tipo gaveta, inserida num “by-pass”, para controle de vazão no caso de estudos de velocidades inferiores. Corpos-de-prova para medidas eletroquímicas e eletrodos de referência de calomelano saturado (ECS) foram inseridos tanto no circuito quanto na cuba. Os pontos de instalação consistiam em cruzetas de polipropileno, quando na linha, e de aberturas circulares quando usados na tampa de polipropileno.

Disponha-se, ainda, de drenos para a retirada da amostra ou esgotamento total da solução. Além disso, o circuito possuía revestimento externo de lã de vidro envolvida em folha de alumínio e fita crepe para os ensaios com fluidos aquecidos (temperatura de 60°C), reduzindo as perdas de calor para o ambiente.

Para aquecer a solução, utilizou-se um dispositivo de aquecimento elétrico composto de uma resistência inserida em um tubo de vidro (que mergulhava direto na solução através de uma entrada na tampa da cuba), assim como um sensor de temperatura tipo termopar, tendo um termostato controlador e um termômetro de bulbo de vidro de álcool iodado para auferir a temperatura da solução.

Também foi projetado um sistema de segurança contra possíveis vazamentos durante o período noturno, já que o ensaio se realizava 24 horas por dia, durante no mínimo três dias. O sistema de segurança consistia numa bóia de polipropileno ligada a uma haste de latão em forma de L. Nesta haste, estava preso um contato elétrico de mercúrio, que abria ou fechava o circuito elétrico do aquecimento conforme a variação de nível de solução presente na cuba. Finalmente, o sistema de circuito fechado contava ainda com quatro pontos de inserção de cupons para perda de massa.

III.1.4 – Corpos-de-prova e referência no circuito fechado:

Foram utilizados dois suportes contendo três corpos-de-prova cada para a instalação na linha. Os tarugos de aço-carbono com comprimento de 20 mm foram embutidos em teflon a alta pressão. O teflon, por sua vez, encontrava-se envolvido num tubo de aço-inoxidável com rosca externa que funcionava como contra-eletrodo nos ensaios eletroquímicos. Na extremidade oposta da superfície do eletrodo foi soldado um fio que permitiu contato elétrico externo. A Figura III.4 mostra a montagem dos corpos-de-prova utilizada nos experimentos:



Figura III.4: Corpo-de-prova de linha utilizado no Loop.

O eletrodo de calomelano saturado foi posicionado no circuito em frente ao eletrodo de trabalho. Para evitar sua contaminação, o eletrodo foi mantido em solução de KCl em tubo de vidro que fazia contato com a solução de trabalho através de um capilar de 2 mm de diâmetro preenchido com amianto. Por sua vez, o tubo de vidro foi embutido com resina epóxi dentro de um tubo de polipropileno de 25,4 mm. A Figura III.5 apresenta a montagem do eletrodo de referência utilizada nos ensaios:

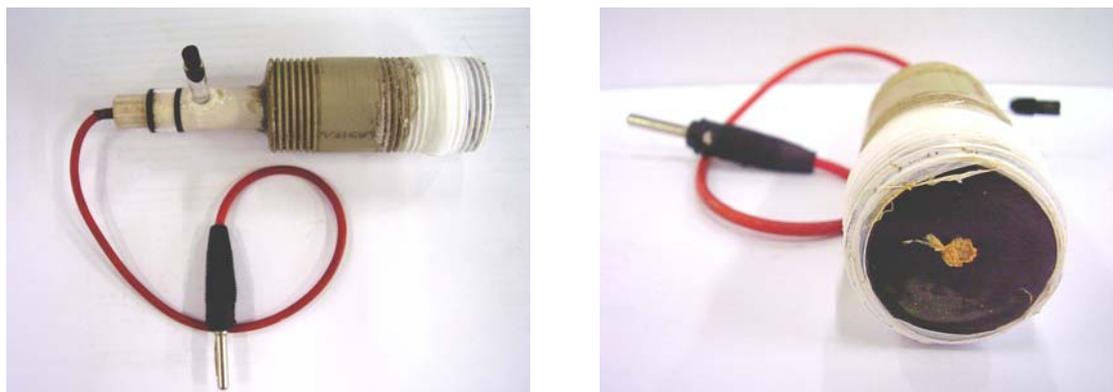


Figura III.5: Referência de calomelano saturado utilizada no Loop.

III.1.5 – Equipamentos empregados para medição e controle:

- Potenciostato / Galvanostato Omnimetria PG-05;
- Medidor de pH digital Cole-Parmer com resolução de 0,01 unidades;
- Termômetro de bulbo de vidro de álcool iodado;
- Balança analítica CHYO Js-110 (resolução de 0,0001 unidades);
- Multímetro digital MIC 2200A.

III.2 - METODOLOGIA UTILIZADA:

III.2.1 – Preparo da solução:

Foram preparadas soluções combinando os inibidores de corrosão com elevadas concentrações de íons cloreto (Cl^-) e cálcio (Ca^{2+}), a fim de avaliar a eficiência de proteção. Como um dos objetivos do trabalho estava em reduzir a concentração da mistura de inibidores até uma taxa de corrosão próxima de 0,13 mm/ano para o aço-

carbono [16], realizou-se uma redução proporcional da concentração somente em relação à mistura HEDP, molibdato, ortofosfato e zinco. A quantidade de cálcio e cloreto permaneceu fixa em todas as soluções estudadas. A Tabela III.2 a seguir indica as concentrações de inibidores e íons nas soluções estudadas:

Tabela III.2: Composição dos inibidores e íons nas soluções estudadas.

| Solução | Composição (ppm) | | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | MoO ₄ ²⁻ | HEDP | PO ₄ ³⁻ | Zn ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ |
| Sem inibidor | - | - | - | - | 450 | 1050 |
| 54 ppm de inibidores | 27 | 18 | 4,5 | 4,5 | 450 | 1050 |
| 180 ppm de inibidores | 90 | 60 | 15 | 15 | 450 | 1050 |

Logo, a razão MoO₄²⁻ / HEDP / PO₄³⁻ / Zn²⁺ entre as combinações de inibidores permaneceu a mesma de 6:4:1:1, exceto para a solução ausente de inibidor.

III.2.2 - Condições Experimentais:

Uma vez preparadas as soluções, o ajuste do pH do meio para 7,5 foi realizado por intermédio da adição de ácido clorídrico 0,1 mol/L ou hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Após concluir a calibração do pH, a solução foi adicionada ao circuito fechado previamente montado iniciando-se, assim, o ensaio.

Os ensaios foram realizados em duas temperaturas diferentes: 40° ± 2°C e 60° ± 1°C. A faixa de temperatura de 40° ± 2°C deveria representar a temperatura ambiente, porém não foi possível devido ao aquecimento natural da solução em consequência do calor fornecido pela bomba e do isolamento térmico existente no circuito fechado. Entretanto, o ensaio foi realizado assim mesmo nesta faixa de temperatura.

A vazão de operação do circuito fechado foi mantida constante em 24 L/min para todos os ensaios, resultando em aproximadamente 0,8 m/s a velocidade do fluido na superfície dos corpos-de-prova. Todos os ensaios foram realizados num período de 72 horas (3 dias) de duração, devido à degradação dos inibidores acima deste período [42].

III.2.3 - Medições efetuadas:

As medições foram realizadas através de técnicas eletroquímicas e medidas de perda de massa, observando-se os aspectos de superfície dos corpos-de-prova ao fim de cada ensaio. A seguir é apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas:

III.2.3.1 - Medidas de potencial a Circuito Aberto:

As medidas de potencial a circuito aberto foram efetuadas em função do tempo de imersão, num período de 72 horas. Foram feitas medições no tempo de 1, 24, 48 e 72 horas na linha do circuito fechado, onde ficaram embutidos os corpos-de-prova (Figura III.4). A referência utilizada foi o eletrodo de calomelano saturado, também incluso na linha (Figura III.5).

Assim, foram medidos os potenciais de circuito aberto de todos os corpos-de-prova, sendo que os resultados apresentados neste trabalho são aqueles registrados nos tempos que antecederam ao uso do corpo-de-prova para polarização.

III.2.3.2 - Curvas de Polarização:

As curvas de polarização foram feitas através da técnica potenciostática, através da varredura manual do potencial. A velocidade de varredura dos ensaios foi de 20 mV/min. Em todas polarizações, utilizaram-se corpos-de-prova diferentes. A referência foi o eletrodo de calomelano saturado e o contra-eletrodo foi o aço inoxidável.

III.2.3.3 - Método de Polarização Linear:

A polarização linear consistiu na varredura manual de 3 em 3 mV de 15 mV em torno do potencial de corrosão (tanto no sentido anódico quanto no sentido catódico). A partir dos resultados obtidos, foi possível calcular a resistência de polarização e acompanhar a taxa de corrosão em função do tempo de imersão.

III.2.3.4 - Perda de Massa:

As medidas de perda de massa foram obtidas segundo Norma ASTM G-1 [44] que padroniza a metodologia para a utilização desta técnica em laboratório. Foram utilizados os quatro cupons inseridos no circuito, retirados ao final de cada ensaio sendo, então, decapados em solução de Clark por 30 segundos, retirando-se o excesso com água destilada e secando-se com álcool anidro em jato de ar quente. Após isso, pesou-se cada um em balança analítica comparando-se com os valores pesados antes do ensaio, cuja diferença representa a massa perdida ao longo do tempo. Logo, a perda de massa foi obtida da média aritmética referente aos quatro cupons inseridos no circuito fechado.

Com o intuito de avaliar a taxa de corrosão do aço-carbono durante os ensaios de perda de massa e de resistência de polarização, Gentil [16] propôs a utilização da Norma NACE-RP-07-75:

Tabela III.3: Classificação da taxa de corrosão do aço-carbono [16].

| Taxa de Corrosão Uniforme (mm/ano) | Taxa de Pite (mm/ano) | Corrosividade |
|---|------------------------------|----------------------|
| <0,025 | < 0,130 | Baixa |
| 0,025 a 0,120 | 0,130 a 0,200 | Moderada |
| 0,130 a 0,250 | 0,210 a 0,380 | Alta |
| > 0,250 | > 0,380 | Severa |

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais das técnicas eletroquímicas e das medidas de perda de massa obtidos no loop do Laboratório de Corrosão / UFRJ.

IV.1 – POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO:

As Figuras IV.1 e IV.2 representam a variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão nos meios estudados, nas temperaturas de 40°C e 60°C respectivamente.

IV.1.1 – Temperatura de 40°C:

Na Figura IV.1, o potencial de início para o meio ausente de inibidor foi de aproximadamente -580 mV e os potenciais nas soluções com inibidores (54 ppm e 180 ppm) foram -470 mV e -440 mV, respectivamente. A solução com 180 ppm de inibidores apresentou-se mais nobre em relação às demais.

Ao final da 72ª hora de imersão, somente o potencial na solução com 180 ppm de inibidores ficou mais nobre em relação ao potencial inicial (-400 mV). As soluções sem inibidor e com 54 ppm de inibidores não apresentaram o mesmo comportamento, sendo os valores dos respectivos potenciais aproximadamente de -730 mV e -480 mV.

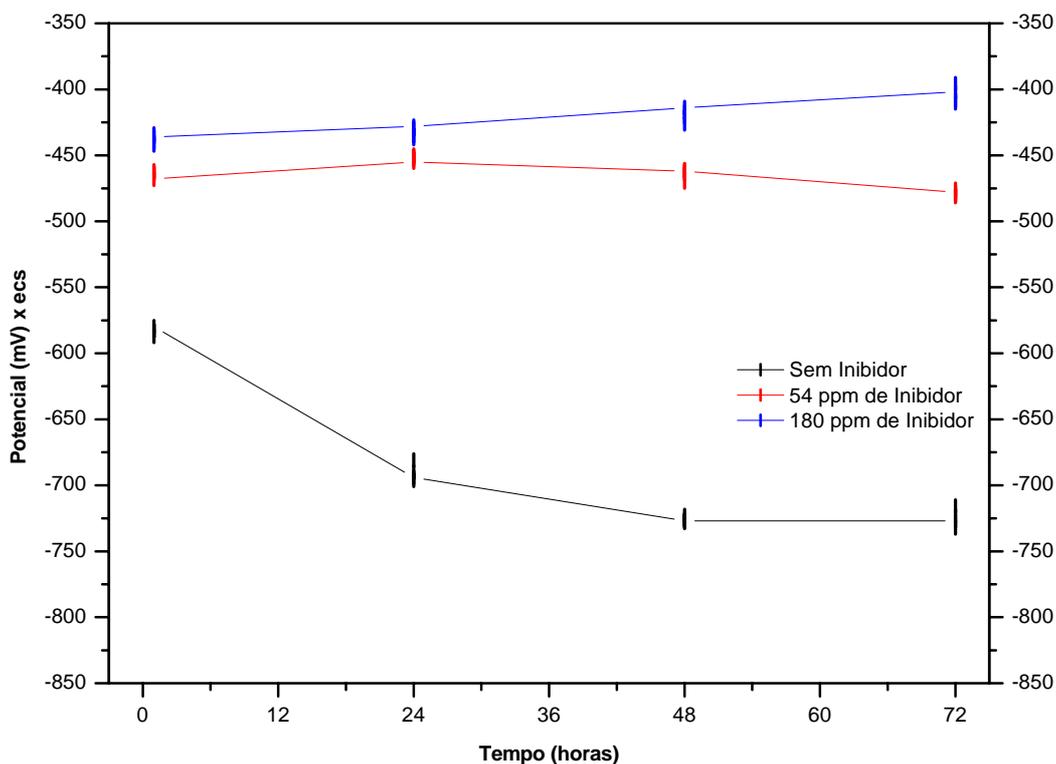


Figura IV.1 – Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão nos meios estudados à temperatura de 40°C.

IV.1.2 – Temperatura de 60°C:

Na Figura IV.2, os potenciais iniciais para os meios sem inibidor, com 54 ppm de inibidores e 180 ppm de inibidores foram de -715 mV, -500mV e -430 mV, respectivamente. Por sua vez, os potenciais no final das 72 horas de imersão foram de -750 mV, -510 mV e -450 mV, respectivamente.

Portanto, todos os potenciais finais nas soluções estudadas ficaram mais ativos quando comparados com os potenciais iniciais. No entanto, as variações de potenciais foram bem pequenas com relação às soluções contendo inibidores.

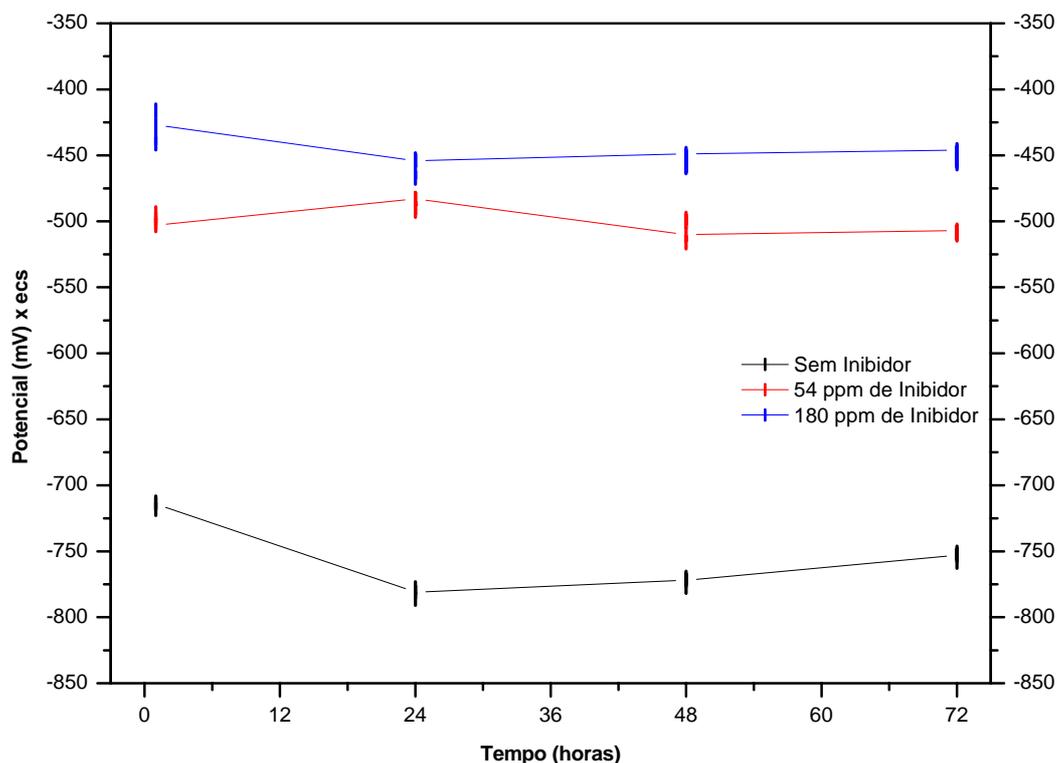


Figura IV.2 – Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão nos meios estudados à temperatura de 60°C.

O comportamento dos potenciais nas soluções com inibidores, tanto na temperatura de 40°C quanto na temperatura de 60°C, apresentaram-se próximos entre si, em relação à solução isenta de inibidor. Contudo, os potenciais a 60°C tornaram-se mais ativos com a elevação da temperatura, conforme pode ser visto na Tabela IV.1:

Tabela IV.1 – Dados comparativos dos potenciais a circuito aberto.

| Meio | Potencial (mV) x ecs | | | |
|-----------------------|----------------------|-------|---------------------|-------|
| | Temperatura de 40°C | | Temperatura de 60°C | |
| | Inicial | Final | Inicial | Final |
| Sem Inibidor | -580 | -730 | -715 | -750 |
| 54 ppm de Inibidores | -470 | -480 | -500 | -510 |
| 180 ppm de Inibidores | -440 | -400 | -430 | -450 |

IV.2 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO:

A seguir serão apresentadas as curvas de polarização anódica e catódica nas temperaturas de 40°C e 60°C. Os estudos foram baseados no efeito do tempo de imersão e no efeito da concentração de inibidores.

IV.2.1 – Efeito do Tempo de Imersão:

As Figuras IV.3, IV.4 e IV.5 representam as curvas de polarização na temperatura de 40°C dos meios sem inibidor, com 54 ppm de inibidores e 180 ppm de inibidores, respectivamente. As Figuras foram organizadas em ordem crescente de concentração de inibidores para tempos de 1, 24, 48 e 72 horas de imersão e cada figura contém as curvas anódicas e catódicas obtidas com corpos-de-prova diferentes.

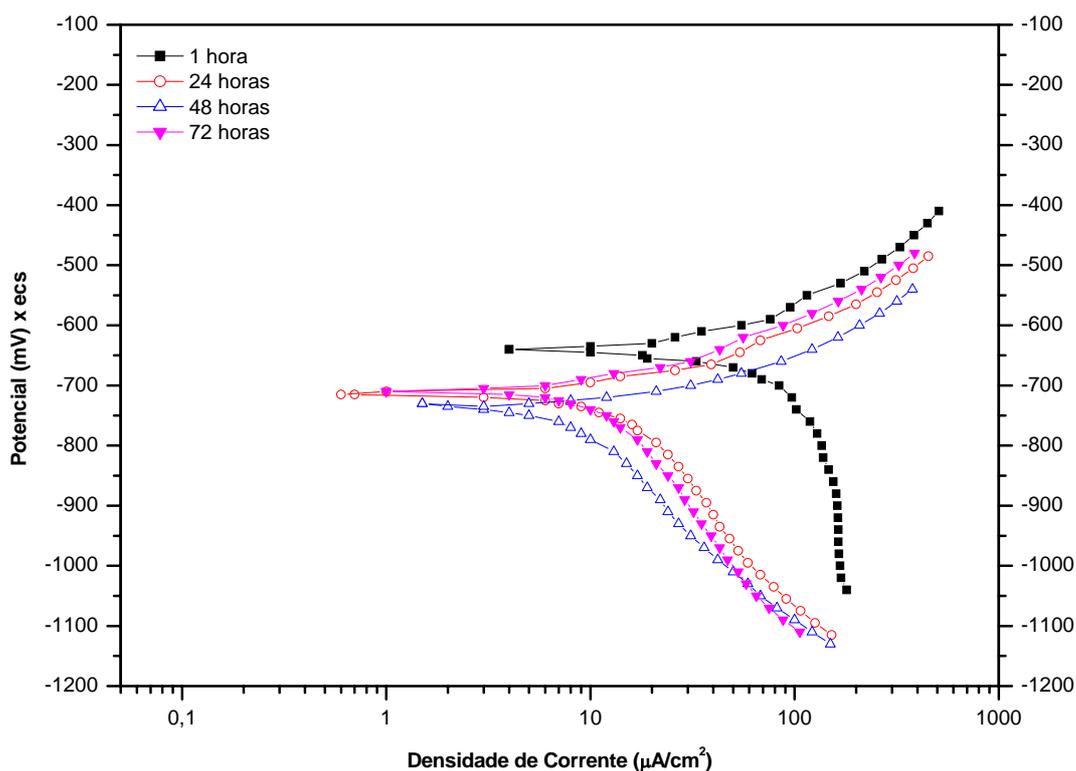


Figura IV.3 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono para a solução sem inibidor à temperatura de 40°C e pH 7,5.

Na Figura IV.3, os potenciais de corrosão apresentam-se mais ativos com o tempo de imersão. Outro aspecto visível é o deslocamento das curvas para a esquerda após 24 horas de imersão, ocorrendo quase uma sobreposição das curvas para tempos de imersão maiores.

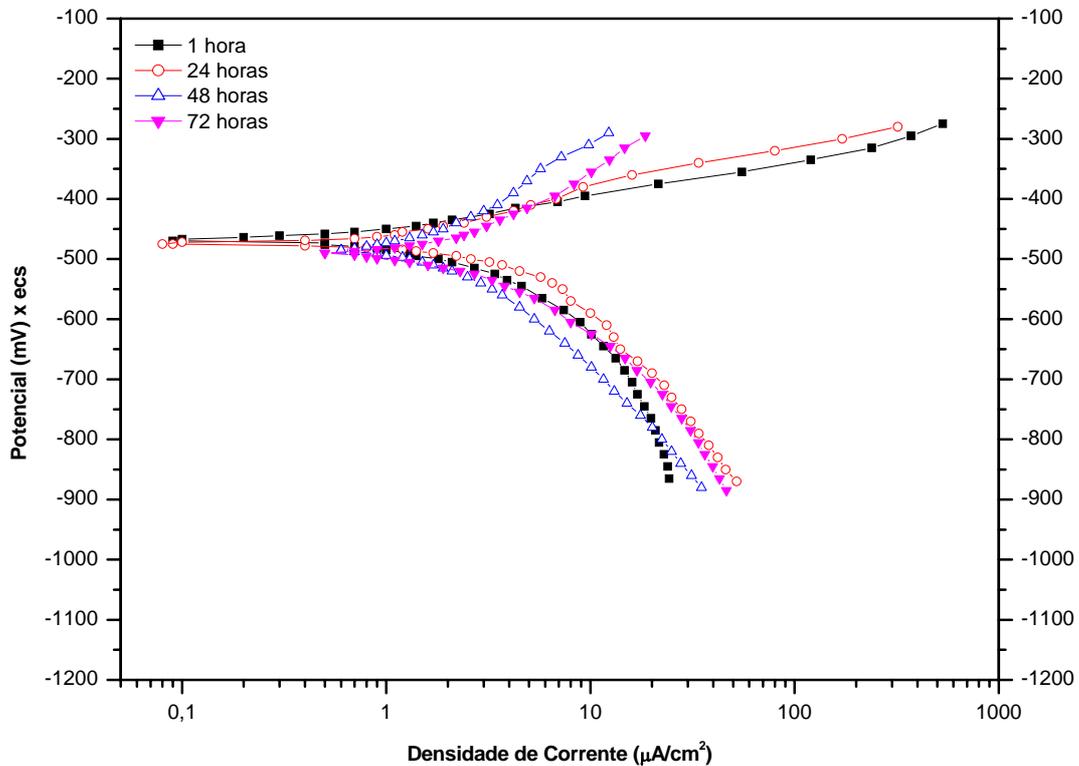


Figura IV.4 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono para a solução com 54 ppm de inibidores à temperatura de 40°C e pH 7,5.

Na Figura IV.4, os potenciais de corrosão são praticamente coincidentes, em concordância com a Figura IV.1. As curvas referentes aos tempos de 1 hora e 24 horas de imersão ficaram praticamente sobrepostas. O mesmo comportamento ocorreu nas curvas referente aos tempos de 48 horas e 72 horas de imersão.

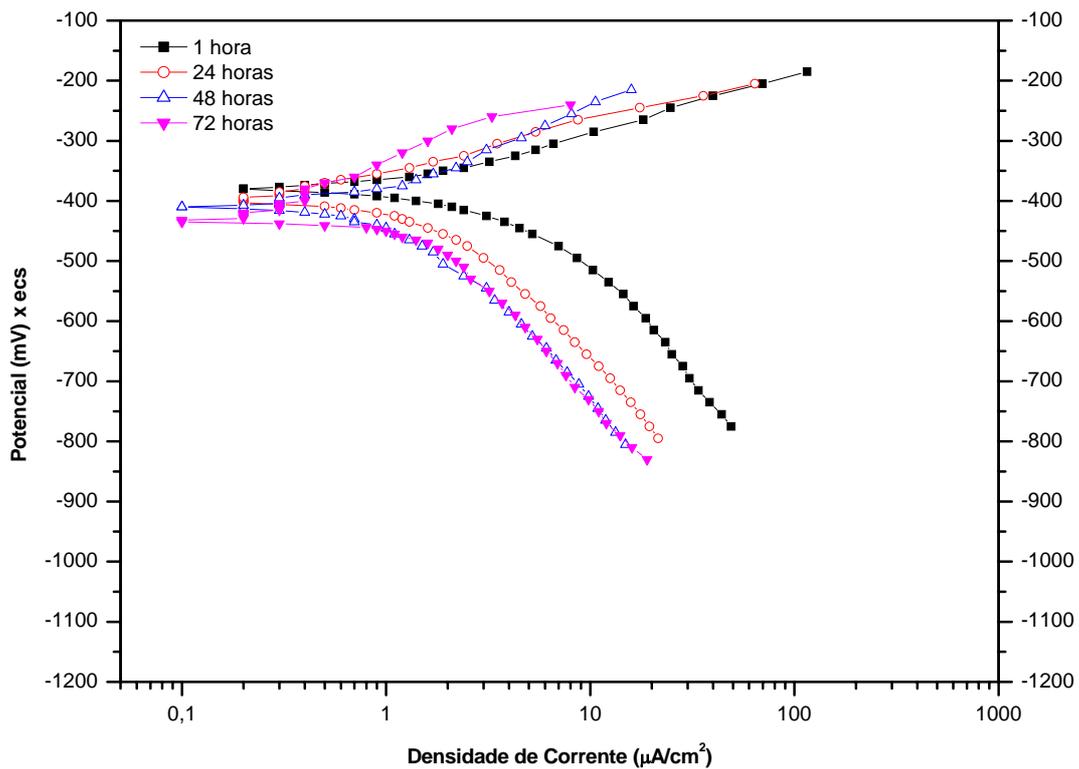


Figura IV.5 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono para a solução com 180 ppm de inibidores à temperatura de 40°C e pH 7,5.

A Figura IV.5 apresentou potenciais de corrosão com pequena diminuição de valores em função do tempo. A densidade de corrente diminuiu com o tempo de imersão, podendo ser mais bem observado nas curvas catódicas.

De acordo com as Figuras IV.3, IV.4 e IV.5, verificou-se que as curvas de polarização foram dependentes do tempo de imersão, principalmente no meio com 180 ppm de inibidores, onde houve uma redução nas densidades de corrente com o aumento do tempo de exposição do aço nas soluções.

Já as Figuras IV.6, IV.7 e IV.8 representam as curvas de polarização na temperatura de 60°C dos meios sem inibidor, com 54 ppm de inibidores e 180 ppm de inibidores, respectivamente.

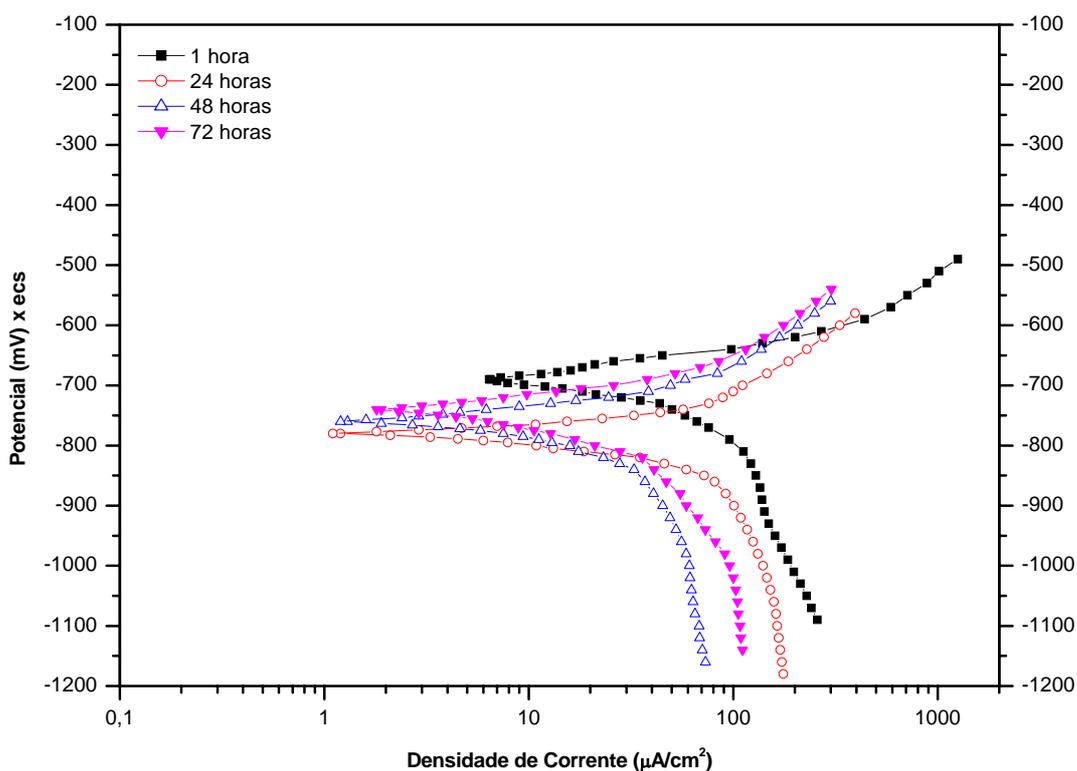


Figura IV.6 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono para a solução sem inibidor à temperatura de 60°C e pH 7,5.

Conforme indica a Figura IV.6, há uma acentuada redução na densidade de corrente após a 24ª hora de imersão. O potencial de corrosão também decresce com o aumento do tempo de imersão. No entanto, a partir da 48ª hora de imersão, o potencial de corrosão bem como a densidade de corrente começam a crescer lentamente.

Na Figura IV.7 a seguir, verifica-se que a partir da 24ª hora de imersão, os potenciais de corrosão permaneceram bem próximos – em torno de -510 mV. Com relação à densidade de corrente, a redução mais acentuada aconteceu nos tempos de 48 e 72 horas de imersão, enquanto com maior efeito em 72 horas.

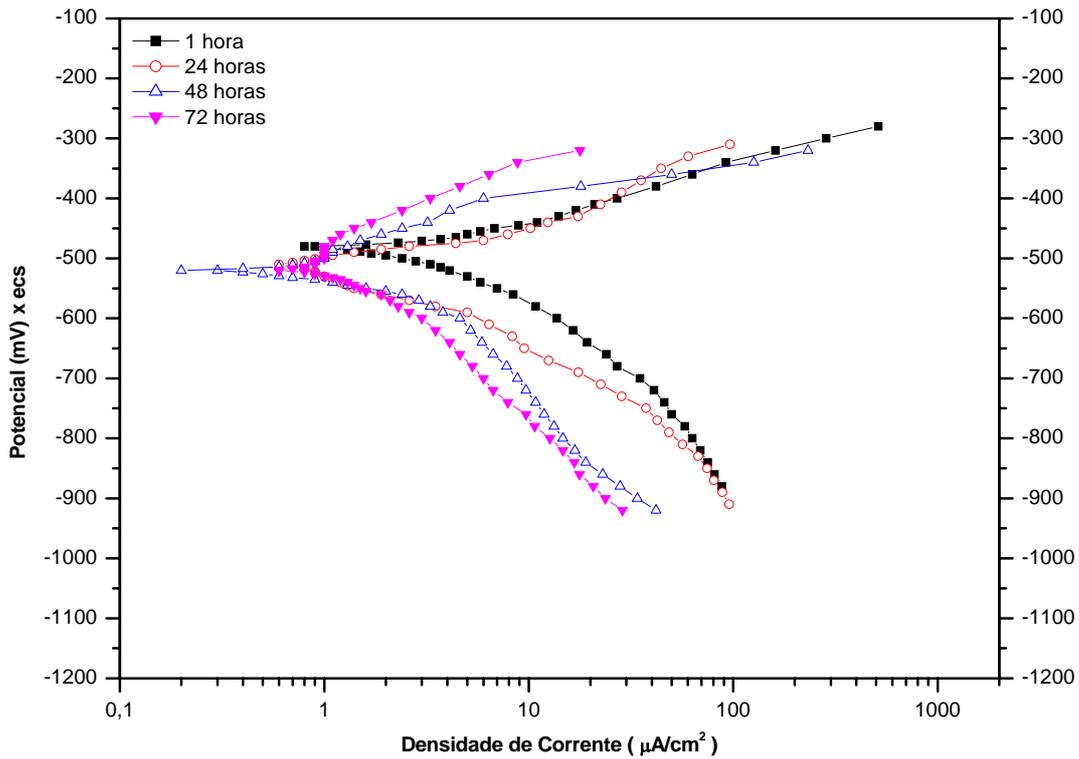


Figura IV.7 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono para a solução com 54 ppm de inibidores à temperatura de 60°C e pH 7,5.

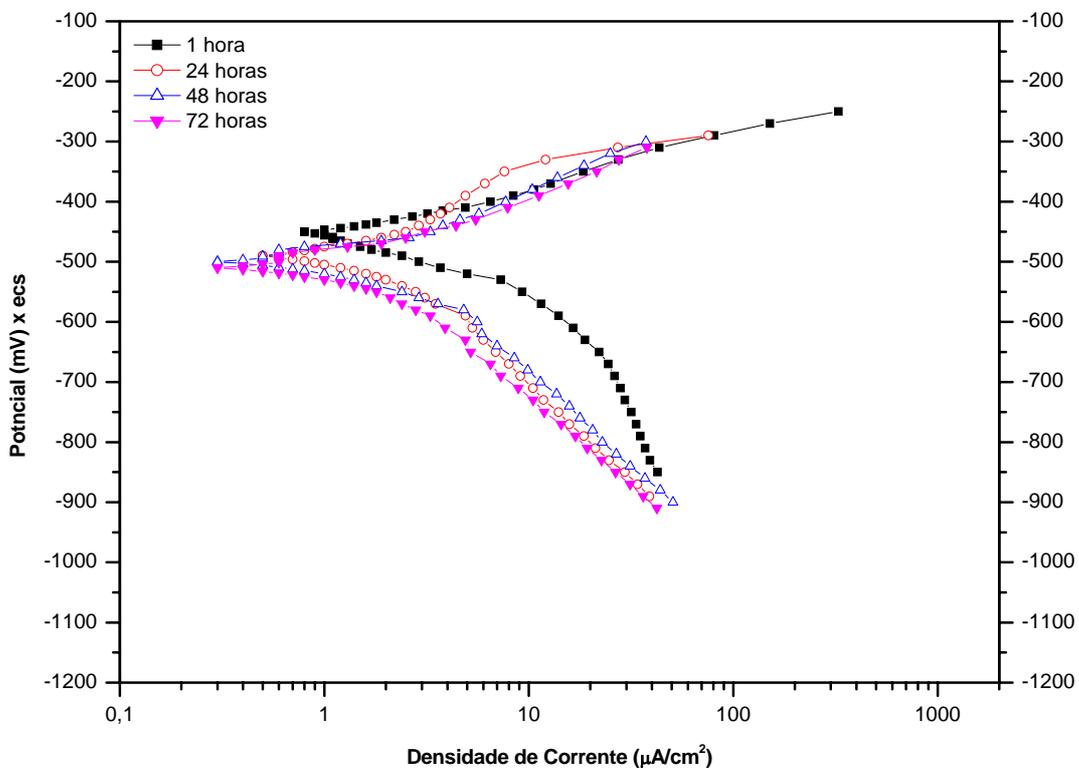


Figura IV.8 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono para a solução com 180 ppm de inibidores à temperatura de 60°C e pH 7,5.

Conforme pode ser visto na Figura IV.8, as curvas de polarização a partir da 24^a de imersão ficaram quase que sobrepostas, com um potencial de corrosão de aproximadamente -500 mV e densidades de corrente muito próximas.

Com relação ao efeito da temperatura, os resultados obtidos pelas curvas de polarização mostram uma redução nos potenciais de corrosão com o aumento da temperatura – em concordância com a Tabela IV.1 – e uma diminuição das densidades de correntes nos meios com inibidores.

IV.2.2 – Efeito da Concentração de Inibidores:

As Figuras IV.9, IV.10, IV.11 e IV.12 representam as curvas de polarização na temperatura de 40°C nos meios estudados. As figuras foram organizadas, de forma crescente, de acordo com o tempo de imersão.

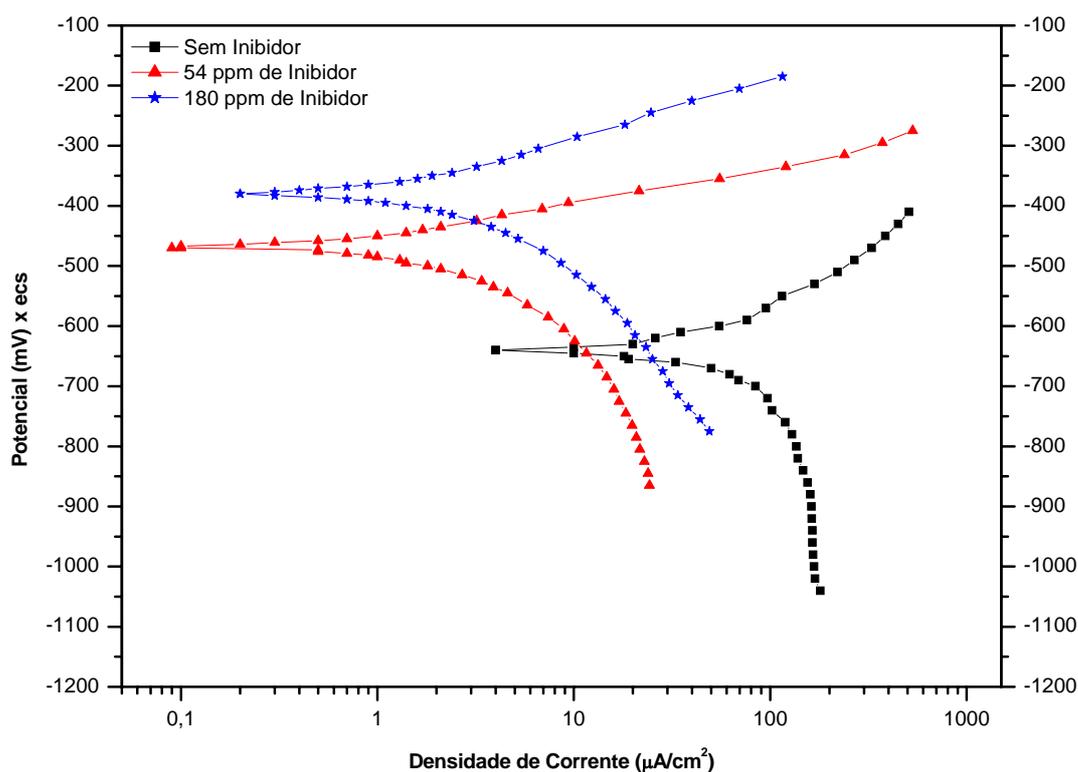


Figura IV.9 – Curvas de polarização Anódica e Catódica do aço-carbono a 40°C e pH 7,5 em 1 hora de imersão.

De acordo com a Figura IV.9, na 1ª hora de imersão já foi possível perceber o efeito dos inibidores no comportamento do aço-carbono nos meios estudados. Na solução sem inibidor, a curva apresentou-se bem deslocada para direita e para baixo em relação às curvas com inibidores de corrosão, indicando o meio agressivo ao qual o aço-carbono estava exposto. Nos meios com inibidores de corrosão, as correntes anódicas e catódicas são sensivelmente inferiores e os potenciais são mais nobres, sendo ainda mais nobre para a solução contendo 180 ppm de mistura de inibidores. Porém, as densidades de correntes apresentaram-se um pouco maiores no meio com maior concentração.

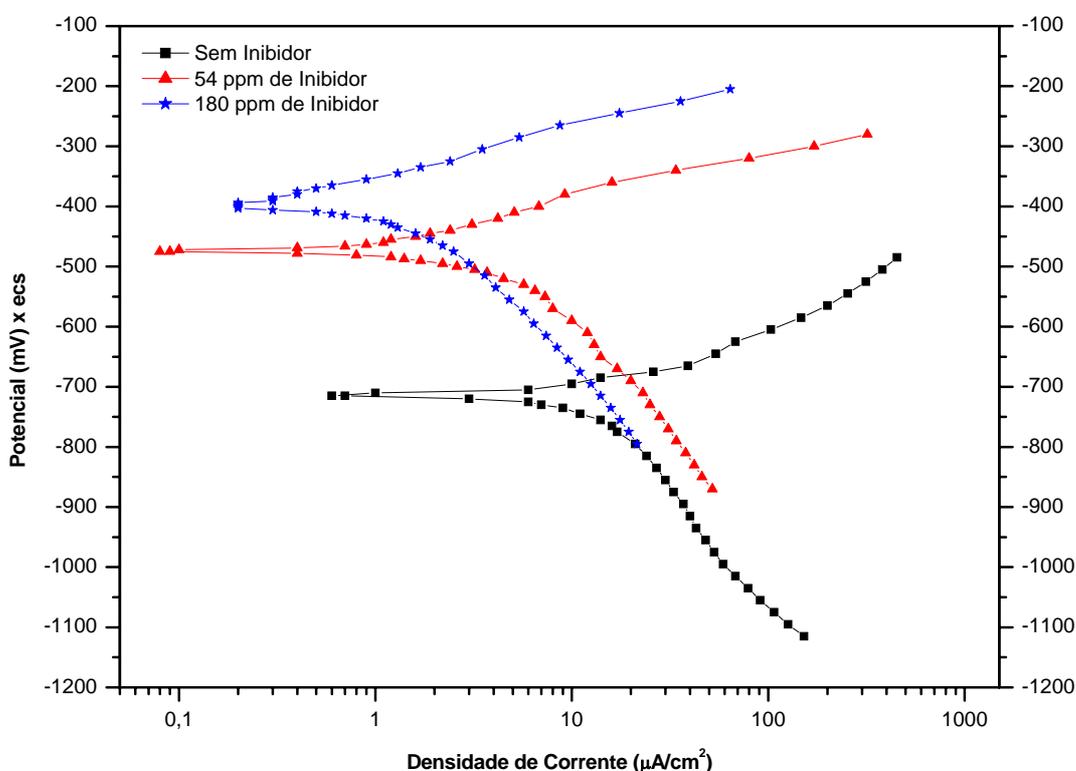


Figura IV.10 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono a 40°C e pH 7,5 em 24 horas de imersão.

Na Figura IV.10, as curvas de polarização em 24 horas de imersão apresentaram um comportamento parecido com as curvas de polarização referentes a 1 hora de imersão, no que diz respeito ao efeito da mistura de inibidores. No entanto, as densidades de corrente para a mistura com 180 ppm de inibidores tendem a diminuir.

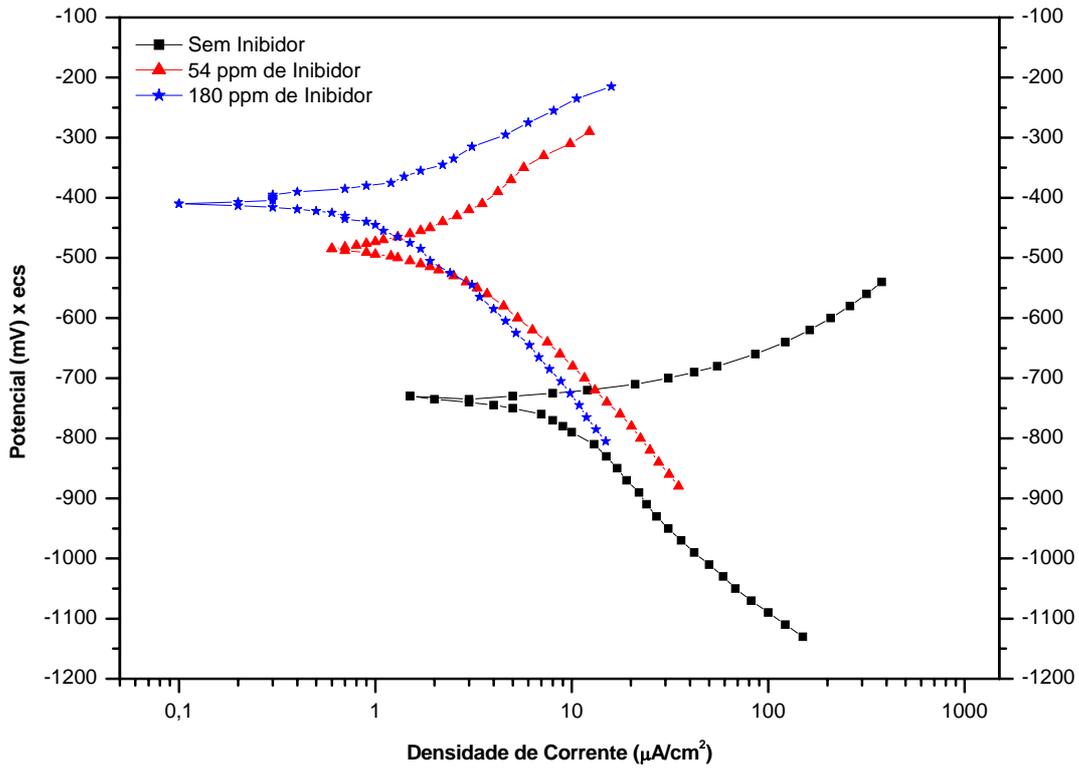


Figura IV.11 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono a 40°C e pH 7,5 em 48 horas de imersão.

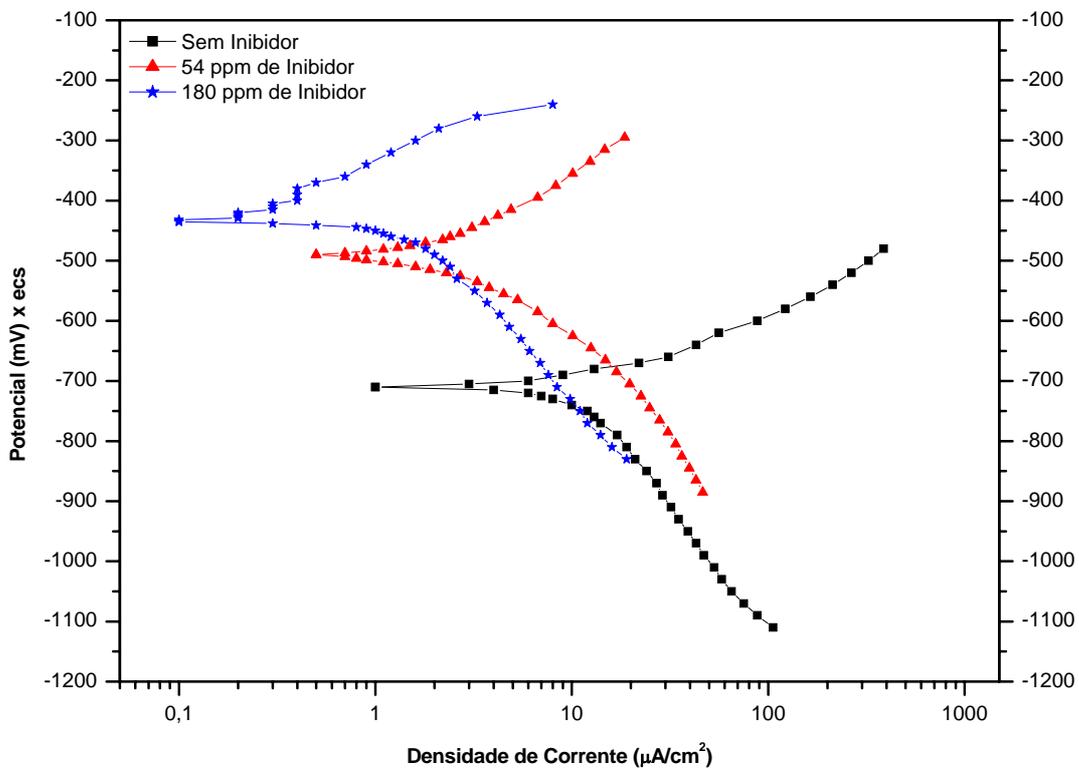


Figura IV.12 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono a 40°C e pH 7,5 em 72 horas de imersão.

As Figuras IV.11 e IV.12 apresentaram resultados semelhantes àqueles indicados para os tempos de 1 e 24 horas de imersão. Isto é, a mistura de inibidores deslocou as curvas para potenciais mais nobres e correntes mais baixas. Observou-se, ainda, uma tendência de passivação no tempo de 72 horas de imersão com corrente inferior a $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, do potencial de corrosão de -400 mV até -370 mV .

Os resultados dos ensaios realizados à temperatura de 60°C estão indicados nas figuras IV.13, IV.14, IV.15 e IV.16.

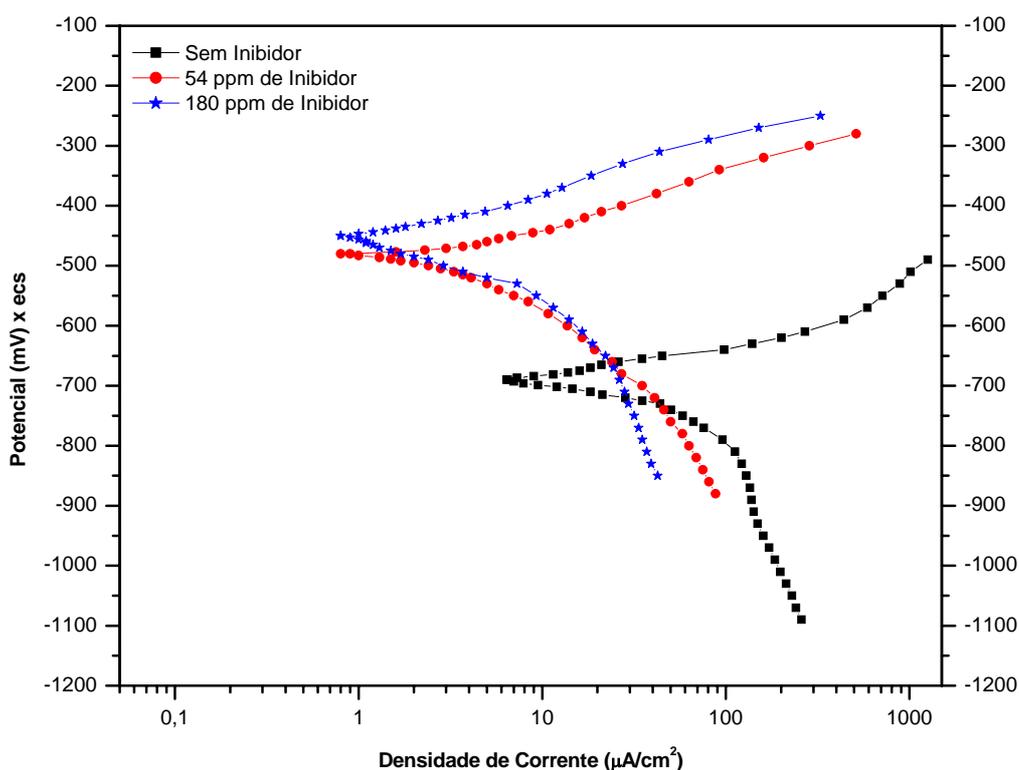


Figura IV.13 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono a 60°C e pH 7,5 em 1 hora de imersão.

Conforme indica a figura IV.13, as curvas de polarização nas soluções contendo inibidores apresentaram quase o mesmo comportamento, sendo que a solução com 54 ppm de inibidores teve um potencial de corrosão mais ativo – em torno de -480 mV . Mesmo em temperaturas mais elevadas e para pouco tempo de imersão, observou-se o efeito marcante da mistura de inibidores ao reduzir sensivelmente a cinética dos processos anódicos e catódicos.

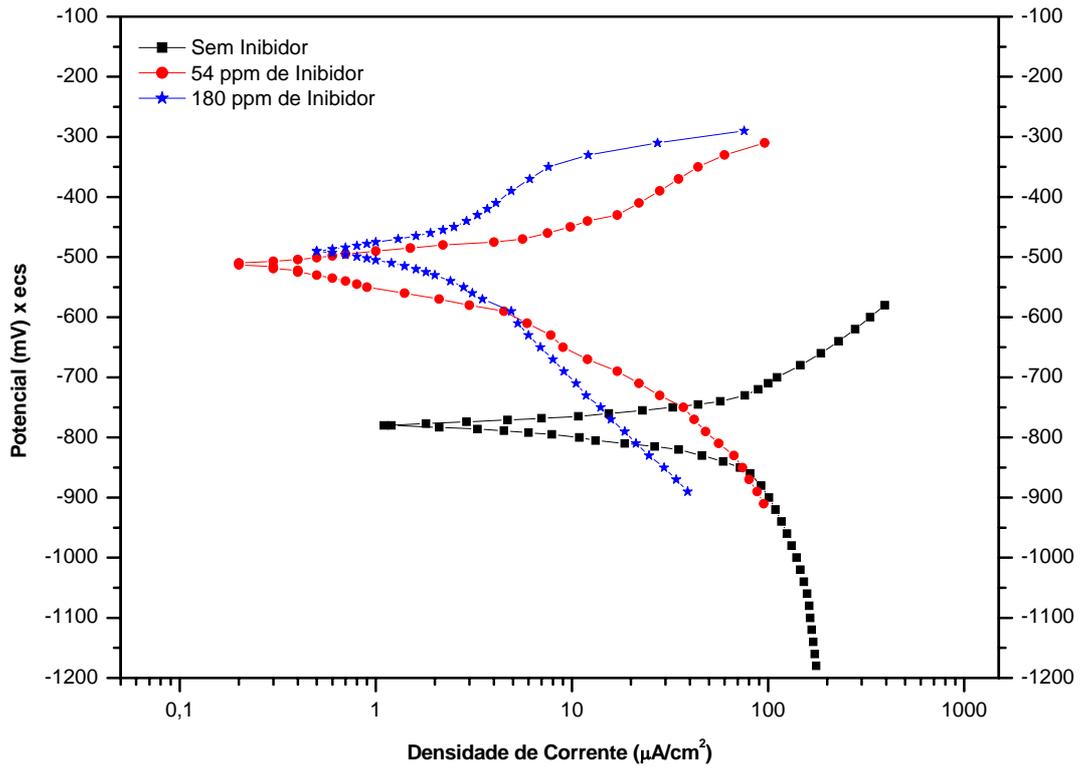


Figura IV.14 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono a 60°C e pH 7,5 em 24 horas de imersão.

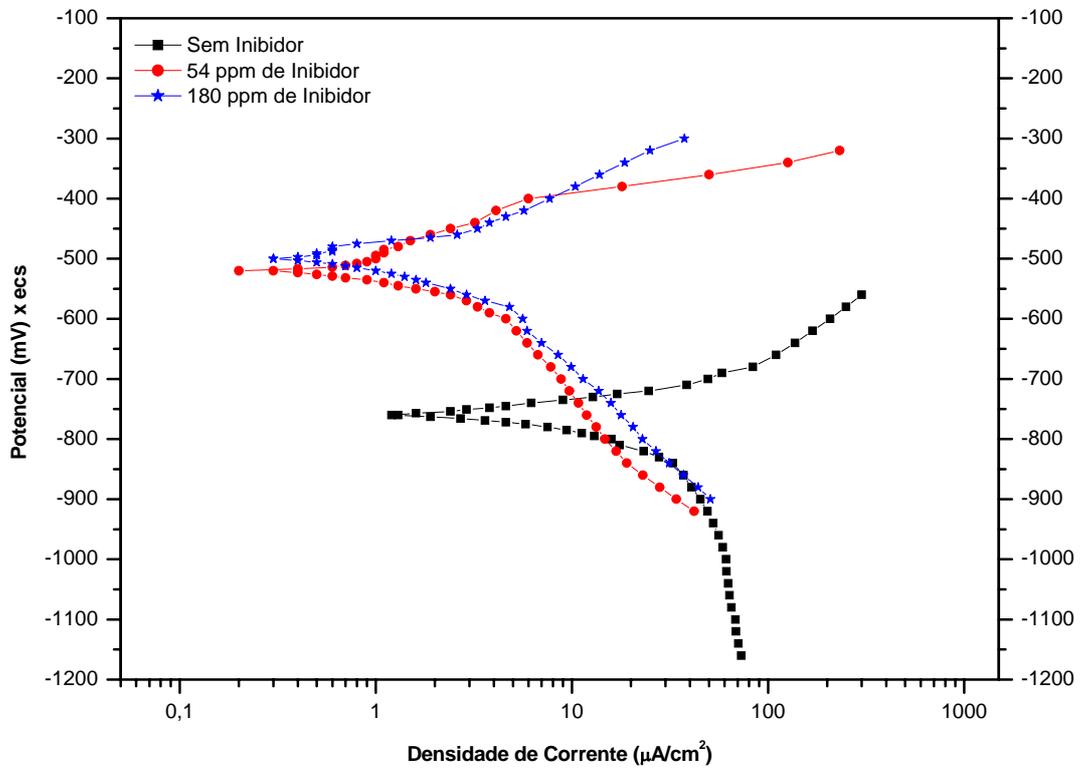


Figura IV.15 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono a 60°C e pH 7,5 em 48 horas de imersão.

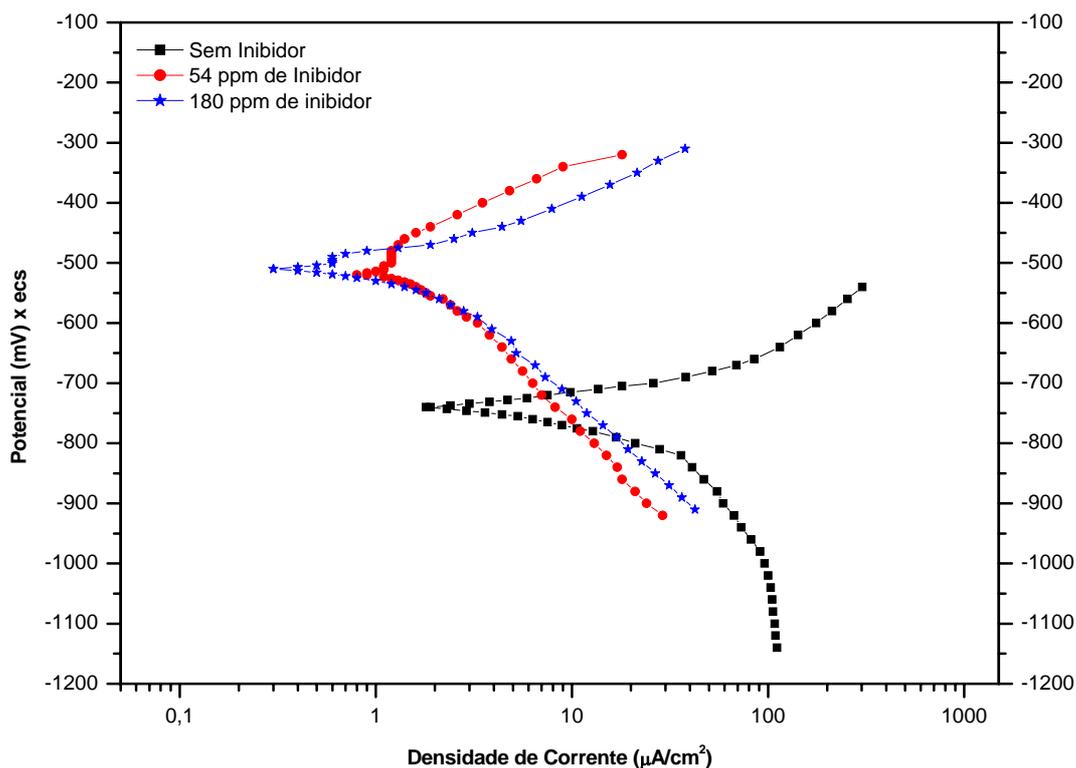


Figura IV.16 – Curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono à 60°C e pH 7,5 em 72 horas de imersão.

Nos tempos de 24 horas (Figura IV.14), 48 horas (Figura IV.15) e 72 horas (Figura IV.16), observou-se igualmente o efeito da mistura de inibidores sobre a elevação do potencial de corrosão e a redução das correntes anódicas e catódicas em relação ao meio sem inibidor. Semelhantemente ao observado nos ensaios a 40°C, a curva anódica para 54 ppm e 180 ppm de inibidores mostra um pequeno domínio de passivação no tempo de imersão de 72 horas com corrente de aproximadamente $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

IV.3 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR:

Os gráficos de polarização linear foram construídos a partir da polarização do eletrodo numa faixa de 15 mV no sentido anódico e catódico em relação ao potencial de corrosão. Abaixo segue um exemplo de gráfico construído a partir deste método de polarização:

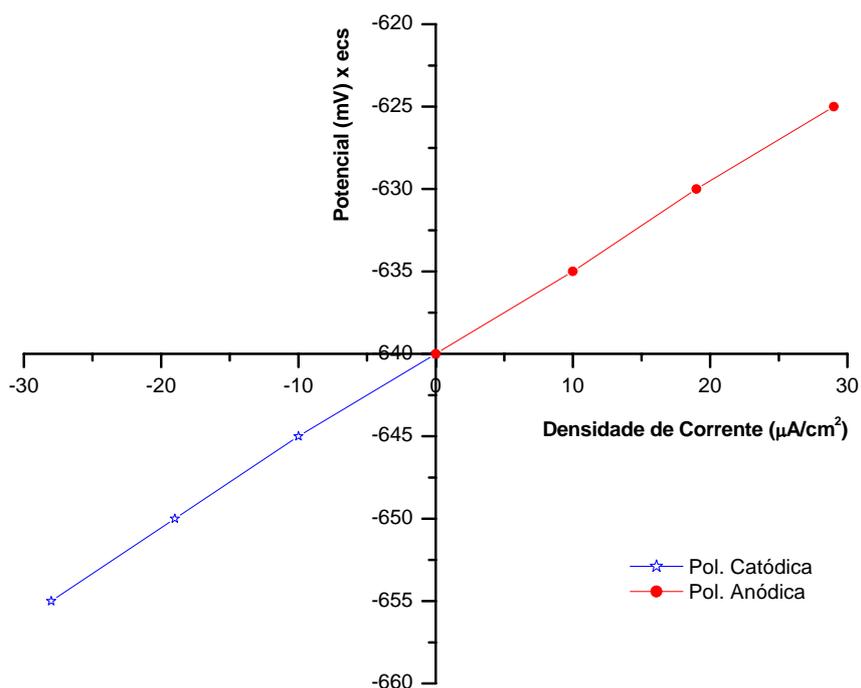


Figura IV.17 – Polarização Linear do aço-carbono em meio isento de inibidor à 40°C e pH 7,5 (1 hora de imersão)

Com os resultados de potencial e densidade de corrente obtidos no gráfico, foi possível determinar por regressão linear o valor da resistência de polarização (equação II.42) em todos os meios estudados. Então, utilizando o valor de B indicado por POURBAIX [30] para águas de resfriamento, foi possível calcular a corrente de corrosão (equação II.38) e, a partir da Lei de Faraday (equação II.41), determinou-se a taxa de corrosão para o aço-carbono nos diferentes meios estudados.

As Tabelas a seguir representam os valores obtidos graficamente pelo método de resistência de polarização, em diferentes meios, para os tempos de imersão de 1, 24, 48 e 72 horas nas temperaturas de 40°C e 60°C.

Tabela IV.2 – Cálculo da perda de massa a partir do Método de Resistência de Polarização utilizando a expressão $i_{\text{corr}} = B/R_p$ (equação II.38) à temperatura de 40°C.

| Sem Inibidor | | | |
|--------------------------|---|---|---------------------------|
| Tempo de Imersão (horas) | Res. de Polarização ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Densidade de Corrente (mA/cm^2) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
| 1 | 0,53 | 0,0618 | 0,717 |
| 24 | 1,54 | 0,0215 | 0,249 |
| 48 | 3,75 | 0,0088 | 0,102 |
| 72 | 3,51 | 0,0094 | 0,109 |

Tabela IV.3 – Cálculo da perda de massa a partir do Método de Resistência de Polarização utilizando a expressão $i_{\text{corr}} = B/R_p$ (equação II.38) à temperatura de 40°C.

| 54 ppm de Inibidor | | | |
|---------------------------|---|---|---------------------------|
| Tempo de Imersão (horas) | Res. de Polarização ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Densidade de Corrente (mA/cm^2) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
| 1 | 20,83 | 0,0016 | 0,018 |
| 24 | 13,89 | 0,0024 | 0,028 |
| 48 | 5,00 | 0,0066 | 0,077 |
| 72 | 4,29 | 0,0077 | 0,089 |

Tabela IV.4 – Cálculo da perda de massa a partir do Método de Resistência de Polarização utilizando a expressão $i_{\text{corr}} = B/R_p$ (equação II.38) à temperatura de 40°C.

| 180 ppm de Inibidor | | | |
|----------------------------|---|---|---------------------------|
| Tempo de Imersão (horas) | Res. de Polarização ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Densidade de Corrente (mA/cm^2) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
| 1 | 16,67 | 0,0020 | 0,023 |
| 24 | 15,00 | 0,0022 | 0,026 |
| 48 | 15,00 | 0,0022 | 0,026 |
| 72 | 15,00 | 0,0022 | 0,026 |

Tabela IV.5 – Cálculo da perda de massa a partir do Método de Resistência de Polarização utilizando a expressão $i_{\text{corr}} = B/R_p$ (equação II.38) à temperatura de 60°C.

| Sem Inibidor | | | |
|--------------------------|---|---|---------------------------|
| Tempo de Imersão (horas) | Res. de Polarização ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Densidade de Corrente (mA/cm^2) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
| 1 | 0,42 | 0,0787 | 0,913 |
| 24 | 1,56 | 0,0211 | 0,245 |
| 48 | 1,71 | 0,0193 | 0,223 |
| 72 | 1,28 | 0,0259 | 0,300 |

Tabela IV.6 – Cálculo da perda de massa a partir do Método de Resistência de Polarização utilizando a expressão $i_{\text{corr}} = B/R_p$ (equação II.38) à temperatura de 60°C.

| 54 ppm de Inibidor | | | |
|---------------------------|---|---|---------------------------|
| Tempo de Imersão (horas) | Res. de Polarização ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Densidade de Corrente (mA/cm^2) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
| 1 | 2,31 | 0,0143 | 0,166 |
| 24 | 4,29 | 0,0077 | 0,089 |
| 48 | 7,50 | 0,0044 | 0,051 |
| 72 | 4,00 | 0,0083 | 0,096 |

Tabela IV.7 – Cálculo da perda de massa a partir do Método de Resistência de Polarização utilizando a expressão $i_{\text{corr}} = B/R_p$ (equação II.38) à temperatura de 60°C.

| 180 ppm de Inibidor | | | |
|----------------------------|---|---|---------------------------|
| Tempo de Imersão (horas) | Res. de Polarização ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Densidade de Corrente (mA/cm^2) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
| 1 | 3,16 | 0,0105 | 0,121 |
| 24 | 5,00 | 0,0066 | 0,077 |
| 48 | 7,50 | 0,0044 | 0,051 |
| 72 | 7,50 | 0,0044 | 0,051 |

Com os resultados apresentados nas Tabelas IV.2 a IV.4, é possível representar graficamente o comportamento da resistência de polarização (Figura IV.18), conduzindo as seguintes observações nos ensaios a 40°C:

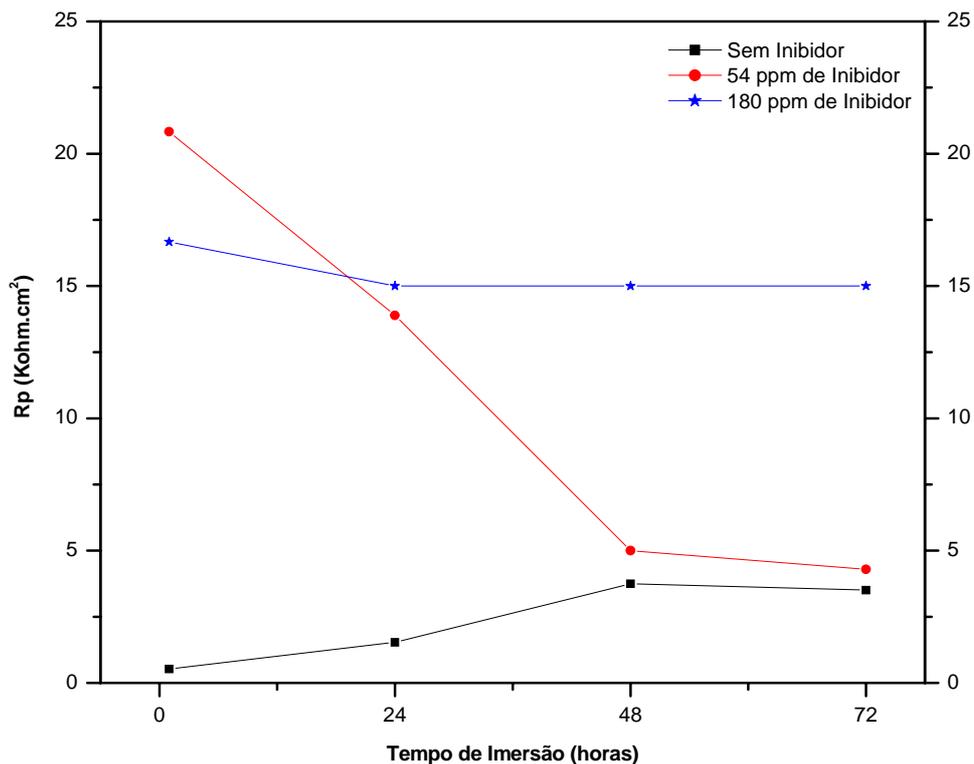


Figura IV.18 – Resistência de polarização em função do tempo de imersão à temperatura de 40°C e pH 7,5

- No meio sem inibidor observou-se um aumento gradativo da resistência de polarização até 48 horas de imersão. No tempo de 72 horas, ocorreu uma pequena redução na resistência de polarização com conseqüente aumento da taxa de corrosão;
- No meio com 54 ppm de inibidores (Tabela IV.3), os valores iniciais de resistência de polarização foram elevados. No entanto, com o aumento do tempo de exposição do aço-carbono no meio, houve uma diminuição da resistência de polarização, aumentando a taxa de corrosão. Mesmo assim, a taxa de corrosão ao final das 72 horas de imersão assumiu valores sensivelmente inferiores àqueles encontrados no meio sem inibidores;
- No meio contendo 180 ppm de inibidores (Tabela IV.4), a resistência de polarização permaneceu elevada e mais estável. A partir da 24ª hora de imersão, a resistência de polarização assumiu o mesmo valor até o final do ensaio, com uma pequena taxa de corrosão (0.026 mm/ano).

À temperatura de 60°C, o sistema apresentou mais perturbações (Figura IV.19), reduzindo os valores da resistência de polarização em comparação aos ensaios a 40°C e aumentando a taxa de corrosão do aço-carbono. Os resultados de resistência de polarização em função do tempo de imersão estão descritos a seguir:

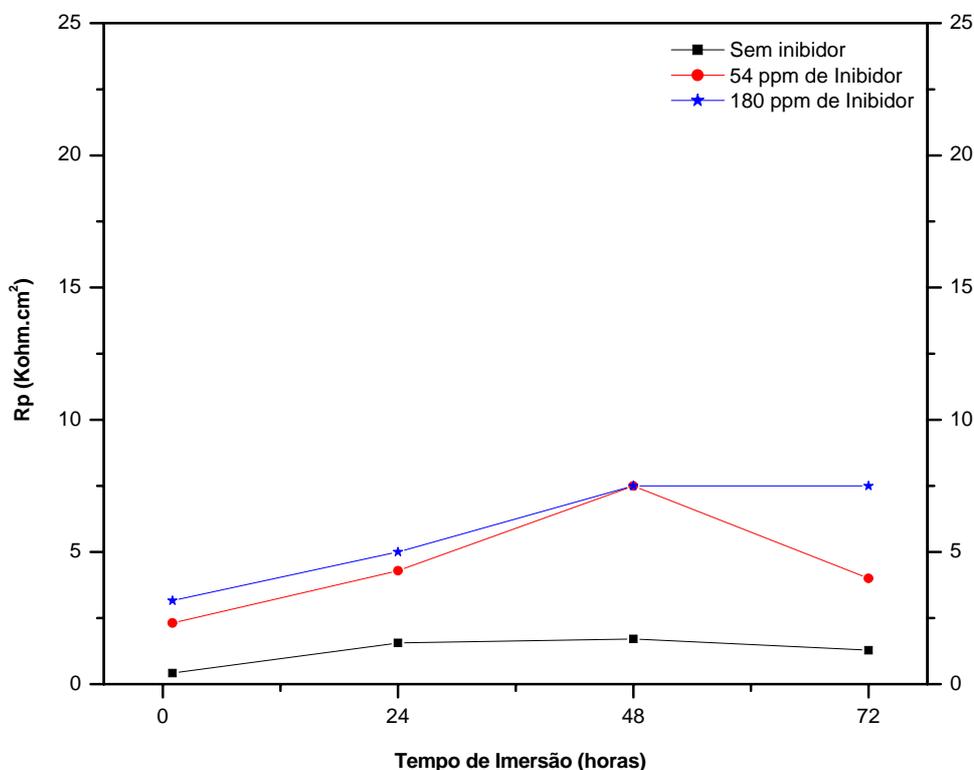


Figura IV.19 – Resistência de polarização em função do tempo de imersão à temperatura de 60°C e pH 7,5

- No meio sem inibidor (Tabela IV.5), houve um sensível aumento na resistência de polarização até a 48ª hora de imersão, seguido de uma pequena redução na 72ª hora de imersão. A principal diferença em relação ao ensaio a temperatura de 40°C foi o significativo aumento da taxa de corrosão;
- Na Tabela IV.6 (meio com 54 ppm de inibidores), a resistência de polarização aumentou de acordo com o tempo de imersão até a 48ª hora de imersão, assumindo uma taxa de corrosão de 0,051 mm/ano. A partir da 48ª hora de imersão, houve uma redução na resistência de polarização e, conseqüentemente, um aumento na taxa de corrosão para 0,096 mm/ano;
- O meio com 180 ppm de inibidores também apresentou bons resultados, apesar do aumento da temperatura. A partir da 48ª hora de imersão, a

resistência de polarização permaneceu estável, assumindo uma taxa de corrosão na ordem de 0,051 mm/ano.

IV.4 – PERDA DE MASSA:

A Tabela IV.8 a seguir apresenta os resultados obtidos no ensaio de perda de massa durante 72 horas de imersão. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 40°C e 60°C em cada um dos meios propostos.

Tabela IV.8 – Ensaio de Perda de Massa em 72 horas de Imersão.

| Meio | Taxa de Corrosão (mm/ano) | |
|-----------------------|---------------------------|---------------|
| | 40°C | 60°C |
| Sem Inibidor | 1,298 ± 0,155 | 1,494 ± 0,072 |
| 54 ppm de Inibidores | 0,094 ± 0,008 | 0,118 ± 0,022 |
| 180 ppm de Inibidores | 0,066 ± 0,027 | 0,062 ± 0,007 |

Conforme indica a Tabela IV.8, os resultados de perda de massa à temperatura de 40°C apresentaram-se menores em relação aos resultados obtidos à temperatura de 60°C, como era de se esperar.

A seguir, são apresentadas algumas figuras referentes aos cupons de perda de massa após remoção do ensaio de 72 horas a 60°C:



Figura IV.20 – Cupom de perda de massa em meio isento de inibidor a 60°C e pH 7,5 (72 horas de imersão).

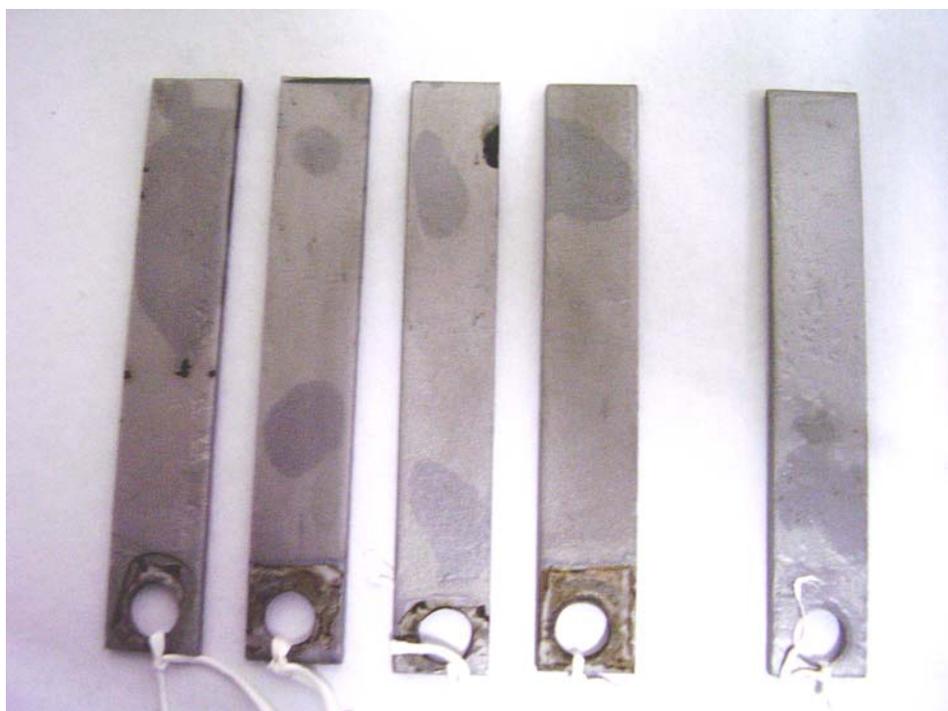


Figura IV.21 – Cupom de perda de massa em meio com 54 ppm de inibidores a 60°C e pH 7,5 (72 horas de imersão).

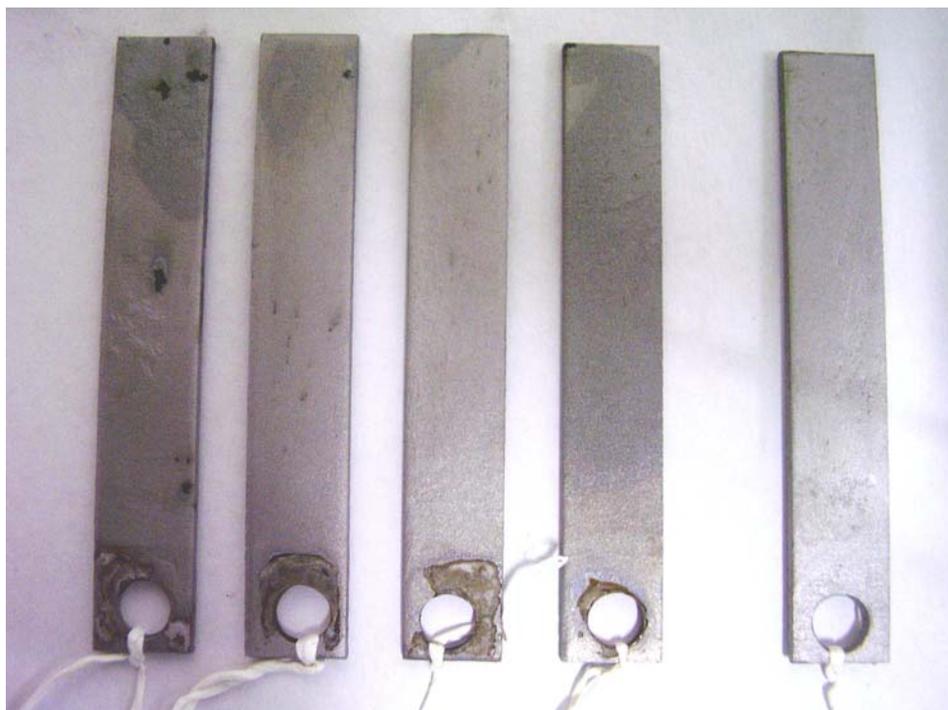


Figura IV.22 – Cupom de perda de massa em meio com 180 ppm de inibidores a 60°C e pH 7,5 (72 horas de imersão).

A Figura IV.20 representa os corpos-de-prova retirados do meio isento de inibidor à temperatura de 60°C. Ao final do ensaio, foi possível visualizar a forte agressividade do meio. Os cupons apresentaram grandes quantidades de produtos de corrosão aderidos à superfície.

Na Figura IV.21 (meio com 54 ppm de inibidores), a superfície dos cupons de perda de massa apresentaram alguns traços de corrosão, mas, no geral, o material permaneceu praticamente protegido indicando o bom desempenho dos inibidores.

No caso da Figura IV.22 (meio com 180 ppm de inibidores), o comportamento foi um pouco melhor em relação ao meio contendo 54 ppm de inibidores. A superfície metálica apresentou-se isenta de produtos de corrosão.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1 – MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR:

A fim de melhor visualizar os resultados obtidos pelo Método de Polarização Linear, dois gráficos foram construídos, mostrados nas Figuras V.1 e V.2, representando a taxa de corrosão em função do tempo de imersão referente às temperaturas de 40°C e 60°C.

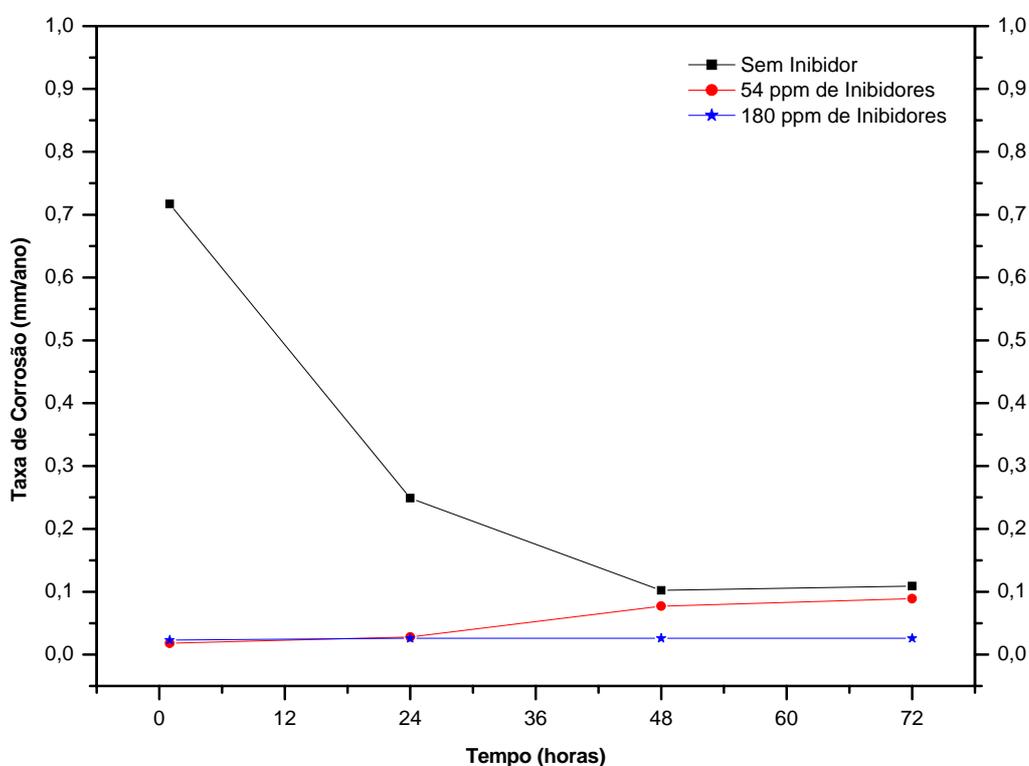


Figura V.1 – Taxa de corrosão versus tempo de imersão para o aço carbono, utilizando o Método de Stern-Geary a 40°C e pH 7,5.

Conforme indica a Figura V.1, o meio com 54 ppm de inibidores foi o que apresentou comportamento mais sensível em relação ao elevado ciclo de concentração dentre os meios estudados. Observa-se que no meio com 54 ppm de inibidores há uma perda de eficiência a partir da 24ª hora de imersão, onde a taxa de corrosão passa de 0,028 mm/ano para 0,089 mm/ano na 72ª hora de imersão. Provavelmente, um filme de inibidor não-uniforme presente na superfície metálica facilitou a permeação dos íons

cloretos, aumentando a taxa de corrosão. Por outro lado, no meio com 180 ppm de inibidores a taxa de corrosão permanece quase constante durante todo o ensaio, possivelmente pela presença de um filme de inibidor mais uniforme na superfície metálica, assumindo o valor de 0,026 mm/ano.

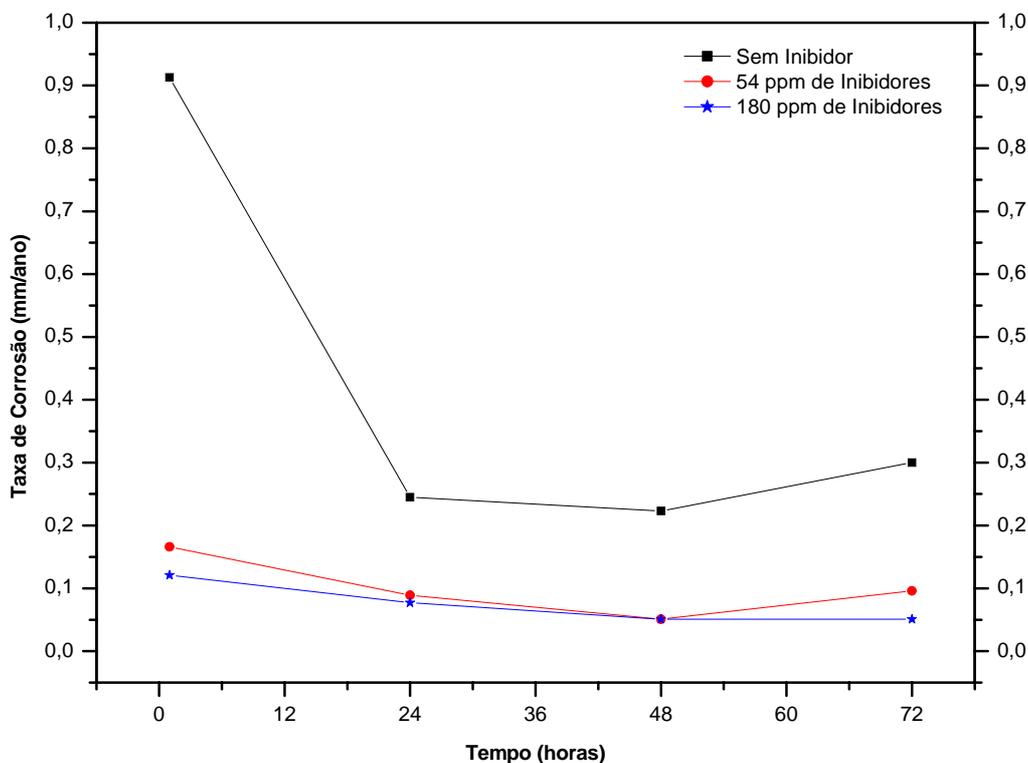


Figura V.2 – Taxa de corrosão versus tempo de imersão para o aço carbono, utilizando o Método de Stern-Geary a 60°C e pH 7,5.

Na Figura V.2 observa-se de um forma geral que a taxa de corrosão aumentou com o aumento da temperatura. Contudo, as taxas de corrosão dos meios com 54 ppm e 180 ppm de inibidores permaneceram próximas, atingindo o mesmo valor na 48ª hora de imersão (0,051 mm/ano). A partir deste momento, houve um aumento da taxa de corrosão no meio com 54 ppm de inibidores até o final do ensaio (0,096 mm/ano), possivelmente também pela não uniformidade do filme de inibidor na superfície metálica. Porém, o filme de inibidor à 60°C conferiu maior resistência à corrosão em relação ao ensaio realizado a 40°C, provavelmente pela contribuição do carbonato de cálcio (CaCO_3) na formação do filme protetor.

Analisando as Figuras V.1 e V.2 em relação ao meio sem inibidor, observa-se um comportamento decrescente das curvas até a 48ª hora de imersão. O motivo desta

redução na taxa de corrosão pode ser a presença de produtos de corrosão na superfície do metal, que dificulta a difusão dos íons cloretos até o metal no decorrer do ensaio. No entanto, a partir da 48ª hora de imersão, a taxa de corrosão começa a aumentar. Provavelmente este aumento está relacionado com a maior permeação dos íons cloretos na barreira de óxido como consequência do aumento do tempo de imersão.

V.2 – PERDA DE MASSA:

De acordo com resultados obtidos no ensaio de perda de massa (Tabela IV.8), a proteção oferecida pelo meio com 54 ppm de inibidores nas temperaturas de 40°C e 60°C foi satisfatória, levando-se em conta a quantidade de íons cloretos (Cl⁻) presentes no meio. As Figuras IV.21 e IV.22 ilustram a proteção exercida pelos inibidores no cupom de aço-carbono, confirmado pelas técnicas de polarização linear e de perda de massa.

No meio com 180 ppm de inibidores, a taxa de corrosão a 60°C foi um pouco menor em relação a 40°C. Esta diferença, no aspecto quantitativo, é praticamente desprezível. Porém, este comportamento da taxa de corrosão à 60°C pode estar associado ao aumento da mobilidade iônica do meio, que facilitou a difusão do oxigênio na superfície metálica, dando origem a um filme mais compacto e/ou mais espesso. Outro fator que também pode ter contribuído foi a presença de carbonato de cálcio (CaCO₃) na superfície do metal, devido à diminuição da sua solubilidade com o aumento da temperatura.

Por sua vez, o meio isento de inibidor de corrosão indicou claramente a forte agressividade dos íons cloretos (Cl⁻) em concentrações elevadas, mesmo com excesso de dureza, já que os íons cálcio (Ca²⁺) possuem propriedades inibidoras [42]. Com a elevação da temperatura, houve um aumento na taxa de corrosão, de acordo com as técnicas utilizadas anteriormente.

No entanto, para efeito de comparação, os dados de taxa de corrosão obtidos pelo Método de Polarização Linear e pelo ensaio de Perda de Massa ao final de 72 horas de imersão foram entrelaçados, permitindo a construção dos seguintes gráficos:

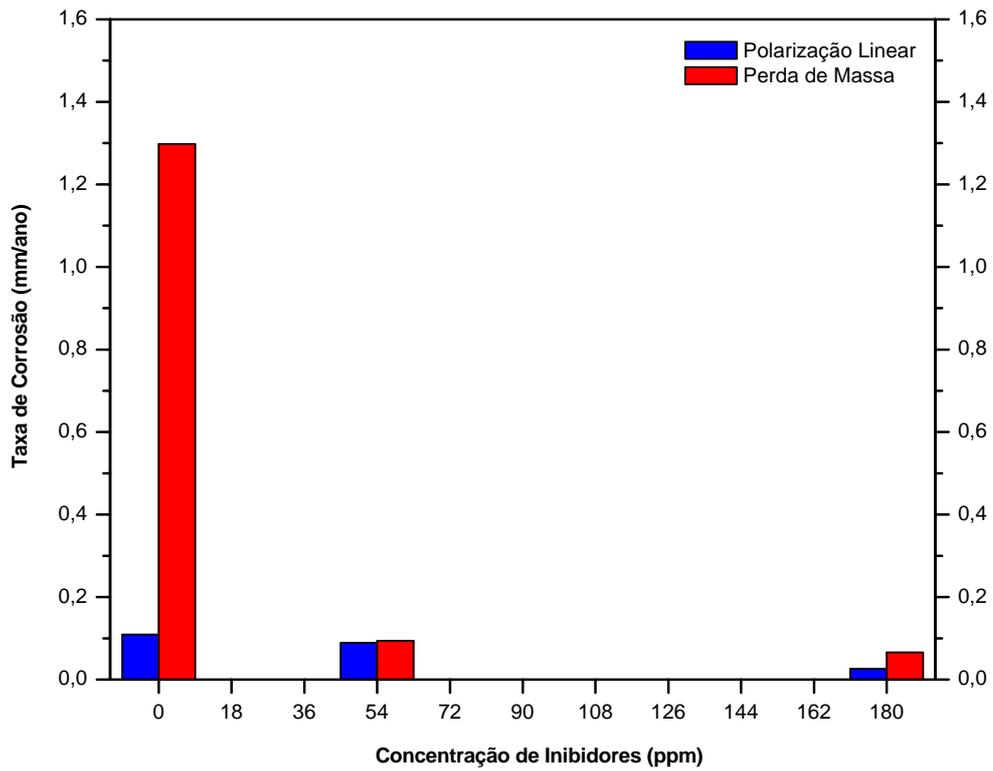


Figura V.3 – Taxa de corrosão versus concentração de inibidores para o aço carbono em 72 horas de imersão a 40°C e pH 7,5.

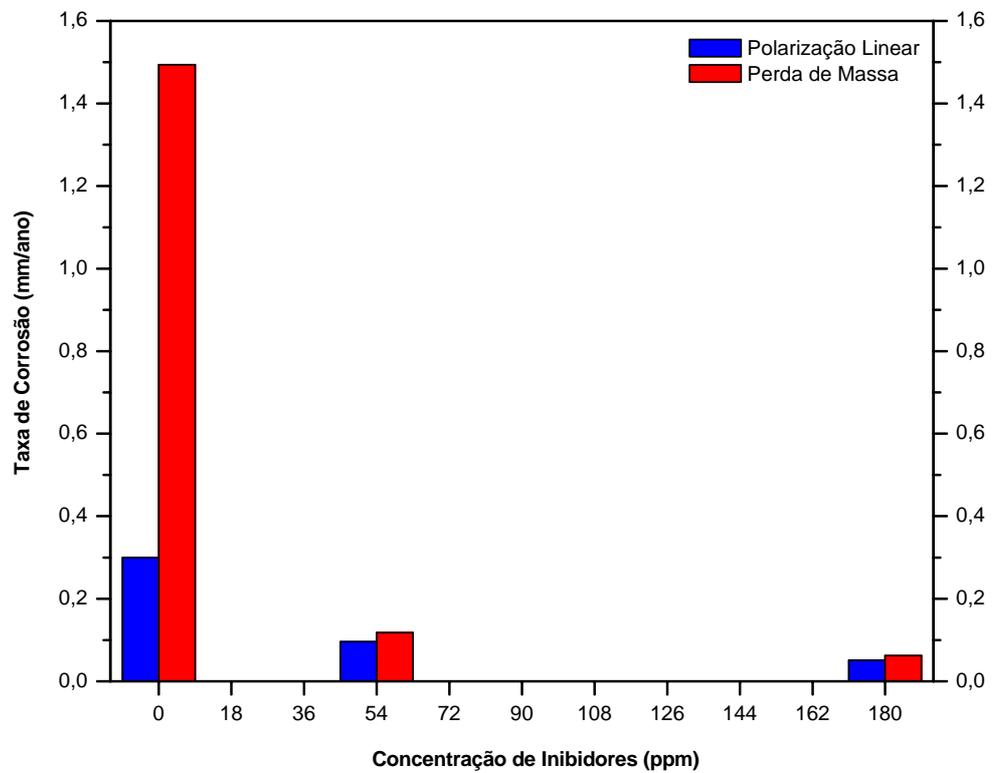


Figura V.4 – Taxa de corrosão versus concentração de inibidores para o aço carbono em 72 horas de imersão a 60°C e pH 7,5.

Conforme indicam as Figuras V.3 e V.4 anteriores, as taxas de corrosão determinadas pelo método de Polarização Linear com 72h de imersão apresentaram-se menores em relação às taxas de corrosão obtidas pelos ensaios de Perda de Massa. Porém, sob o aspecto qualitativo, os dois métodos apresentaram resultados coerentes. Concentrações mais elevadas de inibidor levaram a menores taxas de corrosão, segundo ambos os métodos. Analogamente, o aumento das taxas de corrosão com a elevação da temperatura foi indicado também pelas duas técnicas. As diferenças quantitativas se devem provavelmente em função de uma barreira mecânica de óxido formada na superfície metálica, que influenciou a leitura de corrente na técnica de Polarização Linear, levando a uma taxa de corrosão menor. No ensaio de Perda de Massa, esta barreira de óxido foi removida e a superfície decapada, indicando um valor real da taxa de corrosão. Essa diferença quantitativa foi mais evidente no meio isento de inibidor.

V.3 – POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO:

Observando os resultados indicados nas Figuras IV.1 e IV.2, é possível verificar o efeito da mistura de inibidores e de sua concentração sobre o potencial circuito aberto do aço carbono nas temperaturas de 40°C e 60°C.

No meio sem inibidor, os potenciais iniciais são de -580 mV e -710 mV nas temperaturas de 40°C e 60°C, respectivamente. Com o aumento do tempo de imersão, os potenciais atingiram valores mais baixos, ou seja, -730 mV e -750 mV nas respectivas temperaturas de 40°C e 60°C. Esses baixos valores de potencial estão associados provavelmente à formação de um filme de óxido na superfície metálica. Esta observação corrobora com o ensaio de perda de massa, onde os íons cloreto (Cl⁻) são responsáveis pela permeação no filme de óxido e pelo ataque corrosivo no metal, levando conseqüentemente, a um abaixamento do potencial com o tempo de imersão. Considerando-se esse efeito, também é possível inferir que o aumento da temperatura reduziu a solubilidade do oxigênio no meio, originando um ambiente redutor, com potenciais da ordem de -750 mV.

Por outro lado, observa-se que a adição da mistura de inibidores ao meio fez elevar o potencial a circuito aberto do aço para valores entre -475 mV e -400 mV, na temperatura de 40°C, e -500 mV e -450 mV, na temperatura de 60°C. O aumento do

potencial pode ser atribuído à presença de compostos de características anódicas na mistura e que resultaram na formação do filme protetor. Quanto ao efeito da concentração do inibidor, os resultados indicam potenciais mais elevados em concentração mais elevada, sugerindo uma melhor formação de um filme protetor. Estes resultados obtidos pela adição dos inibidores em ambas as concentrações se confirmam no ensaio de perda de massa, onde ocorre uma redução proporcional na taxa de corrosão em relação à concentração de inibidores utilizada nos ensaios, conforme pode ser visto na Tabela IV.8.

Os resultados de potencial obtidos nos meios estudados também estão de acordo com os trabalhos de FILHO [10] e XIMENES [42], sendo que em ambos os trabalhos a concentração de íons cloretos (Cl^-) utilizada foi de 60 ppm à temperatura de 60°C. No trabalho de TORRES [9], os potenciais também assumiram valores próximos a -500 mV. A solução estudada, no entanto, apresentava 30 ppm de íons cloretos à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos no ensaio de perda de massa e na técnica de potencial de circuito aberto indicam, portanto, que a mistura de inibidores utilizada – tanto na concentração de 54 ppm quanto na concentração de 180 ppm – apresentam relativa proteção diante da elevada concentração de íons agressivos (1050 ppm de Cl^-). Este comportamento pode ser mais bem representado na figura a seguir:

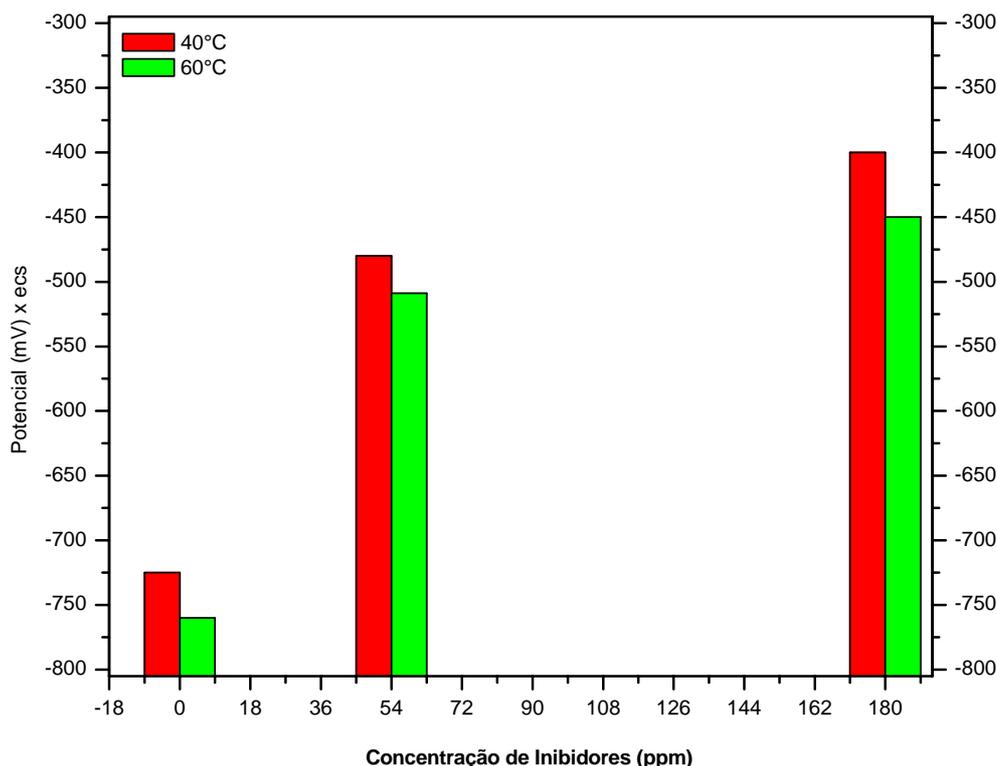


Figura V.5 – Comportamento dos potenciais de eletrodo em relação à ação da mistura de inibidores (72 horas de imersão).

A partir dos resultados mostrados na Figura V.5, é possível perceber que existe uma correlação entre ação do inibidor e o potencial de eletrodo, mesmo em condições de elevada agressividade do meio. Este comportamento pode ser confirmado através da técnica de polarização linear e dos ensaios de perda de massa, onde se observa uma redução da taxa de corrosão de acordo com o aumento da concentração de inibidores. Fica assim evidenciado que a ação dos inibidores está diretamente relacionada com o aumento dos potenciais de eletrodo e com a conseqüente redução das taxas de corrosão. Logo, mesmo em elevados ciclos de concentração, os inibidores de corrosão utilizados são capazes de fornecer proteção à superfície metálica. Essa característica favorece a proposição de um método eletroquímico para acompanhamento em campo da ação do inibidor em sistemas de resfriamento baseado em medidas de potencial a circuito aberto, executadas de forma simples, empregando eletrodos instalados em pontos específicos do sistema de circulação de água. É importante destacar o efeito da temperatura sobre as taxas de corrosão medidas, para uma mesma concentração de inibidor. Esse efeito deve ser avaliado com cautela uma vez que um aumento de temperatura tende a diminuir o potencial de eletrodo, até mesmo pela redução da concentração de O_2 no meio, mesmo

com um aumento da taxa de corrosão. Isso implica em que a adoção do potencial de eletrodo como critério de avaliação do processo de inibição deva levar em consideração a temperatura no ponto de medida.

V.4 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO:

De acordo com os resultados obtidos no que diz respeito ao efeito do tempo de imersão (Figuras IV.3 a IV.8) e ao efeito da concentração de inibidores (Figuras IV.9 a IV.16), pôde-se compreender melhor a ação dos inibidores de corrosão presentes no meio com elevados ciclos de concentração.

V.4.1 – Efeito do Tempo de Imersão:

Nos ensaios à temperatura de 40°C, as curvas de polarização no meio sem inibidor (Figura IV.3) apresentaram um deslocamento para esquerda e para baixo a partir da 24ª hora de imersão. O deslocamento das curvas para potenciais menores está em concordância com a evolução do potencial de corrosão para valores na faixa de -730 mV, conforme discutido acima. Já o deslocamento para esquerda tem maior evidência nas curvas catódicas entre os tempos de 1 hora e 24 horas de imersão. Admitindo um potencial comum de início das curvas, isto é, analisando as curvas numa escala de sobretensão ($E - E_{\text{corr}}$) é possível que as curvas anódicas sejam praticamente coincidentes e as catódicas se diferenciem apenas do ensaio realizado com 1 hora de imersão. Em todos os casos, os resultados indicam ainda uma dissolução ativa do metal.

Entretanto, no meio com 54 ppm de inibidores (Figura IV.4), verifica-se um deslocamento das curvas para as regiões de potencial mais elevados, com redução na densidade de corrente ($0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Porém, a partir da 48ª hora de imersão, a densidade de corrente aumentou, atingindo valores de $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. O ensaio de potencial a circuito aberto confirmou este comportamento, através da redução do potencial de eletrodo (Figura IV.1). Este comportamento pode estar relacionado à influência dos íons cloreto (Cl^-) no filme de inibidor, promovendo um aumento do processo corrosivo. Segundo MARÍN-CRUZ [39] e XIMENES [42], o HEDP inicia seu processo de reversão a partir da 72ª hora de imersão. Neste caso, provavelmente não ocorre uma reversão de inibidores, mas sim uma maior permeação dos íons cloretos na superfície metálica

devido a pouca uniformidade do filme de inibidor, provocado pela concentração reduzida de inibidores utilizada no meio (54 ppm).

No meio com 180 ppm de inibidores (Figura IV.5), as curvas indicaram efeitos de proteção melhores se comparados com os resultados do ensaio contendo 54 ppm de inibidores. O aspecto mais importante surgiu a partir da 48^a hora de imersão, com a redução da densidade de corrente ($0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$) em um determinado potencial (-450 mV) até o término do ensaio. Este comportamento está ligado à concentração mais alta de inibidor utilizada (180 ppm), conforme discutido na análise de potenciais a circuito aberto. A mistura de inibidores, cuja razão $\text{MoO}_4^{2-} / \text{HEDP} / \text{PO}_4^{3-} / \text{Zn}^{2+}$ de 6:4:1:1 foi proposta com base na literatura [9, 10, 26, 32, 37, 38, 40, 41, 42, 43], inibiu com eficiência a superfície metálica contra a corrosão mesmo em elevados ciclos de concentração.

À temperatura de 60°C, o meio isento de inibidor (Figura IV.6) foi o que apresentou potenciais mais baixos (-750 mV) e densidades de corrente maiores ($1,0\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Este aumento do processo corrosivo deve-se provavelmente a maior disponibilidade de íons cloreto (Cl^-) na superfície metálica, devido ao aumento da mobilidade iônica e a redução da viscosidade do meio. Além disso, o aumento da temperatura diminuiu a solubilidade do oxigênio, originando um ambiente redutor.

Em relação à solução contendo 54 ppm de inibidores (Figura IV.7), o deslocamento das curvas de polarização para esquerda e para cima indicou um processo de inibição, fato este discutido na técnica de potencial a circuito aberto. De acordo com o gráfico, o processo de inibição começou a se tornar ineficiente depois da 48^a hora de imersão, onde a densidade e corrente passou de $0,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ na 72^a horas de imersão. Conforme dito anteriormente, este comportamento confere com o descrito para o mesmo meio à temperatura de 40°C, porém de forma mais agressiva, devido ao aumento da temperatura. Neste caso, possivelmente ocorre uma elevação na difusão dos íons cloretos (Cl^-) no filme de inibidor, aumentando sua adsorção no filme protetor com o decorrer do tempo de imersão.

O comportamento das curvas de polarização no meio contendo 180 ppm de inibidores (Figura IV.8) apresentaram certa estabilidade, exceto na 1^a hora de imersão,

devido a formação da primeira camada de proteção. Comparando com os resultados obtidos a 54 ppm de inibidores, observa-se que ocorreu uma melhoria na proteção do metal, possivelmente pela presença de um filme de inibidor mais uniforme. A concentração de inibidores utilizada neste ensaio (180 ppm) foi responsável por esta evolução, uma vez que não houve aumento da densidade de corrente ($0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ao final das 72 horas de ensaio. Portanto, mais uma vez a razão proposta de inibidores (6:4:1:1) apresentou bom poder de inibição frente ao elevado ciclo de concentração proposto e ao aumento da temperatura para 60°C .

V.4.2 – Efeito da Concentração de Inibidores:

Nos ensaios realizados a 40°C , a partir da 24^a hora de imersão (Figura IV.10) já foi possível perceber uma mudança no comportamento do meio isento de inibidor quando comparado com o ensaio na 1^a hora de imersão (Figura IV.9). Houve uma acentuada redução na densidade de corrente juntamente com queda no potencial, resultado do processo de corrosão promovido pelos íons cloreto (Cl^-) na superfície metálica, sugerindo a formação de uma barreira de produto de corrosão entre o metal e o eletrólito.

Por sua vez, a partir da 48^a hora de imersão (Figura IV.11), o meio com 54 ppm de inibidores começou perder eficiência na proteção com o aumento da densidade de corrente, devido ao processo de adsorção dos íons cloreto (Cl^-) no filme de inibidor descrito anteriormente. Na 72^a hora de imersão (Figura IV.12), o mesmo comportamento foi registrado. Este comportamento também pode ser explicado pela competição desigual entre a concentração reduzida de inibidores (54 ppm) e o elevado ciclo de concentração utilizado no ensaio, com teores de cloreto próximos a 1000 ppm. Logo, a ação dos íons cloreto (Cl^-) na superfície metálica provavelmente foi muito mais favorecida em relação à quantidade de inibidores utilizada, mesmo em elevada concentração (450 ppm) de íons cálcio (Ca^{2+}).

Nos ensaios referentes à temperatura de 60°C , foi possível perceber a semelhança no comportamento anódico e catódico dos meios com 54 ppm e 180 ppm de inibidores na 1^a hora de imersão (Figura IV.13), apesar da diferença na concentração de inibidores. No entanto, nos ensaios posteriores, a resposta foi um pouco diferente. Na

24^a e 48^a hora de imersão (Figuras IV.14 e IV.15, respectivamente), as curvas quase foram idênticas nos três meios estudados, com valores de densidades de corrente ($0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e potenciais de eletrodo (-500 mV) bem próximos. No entanto, no tempo de 48 horas de imersão, o meio com 54 ppm de inibidores perde eficiência e o meio com 180 ppm de inibidores continua o processo de inibição da superfície metálica até o tempo de 72 horas de imersão (Figura IV.16). Logo, os dois parâmetros estudados na técnica de curva de polarização (tempo de imersão e concentração de inibidores) convergem entre si, mostrando que o elevado teor de íons cloreto (Cl^-) provavelmente é o principal responsável pelo ataque no filme de inibidor, adsorvendo-o com mais facilidade em concentrações reduzidas (54 ppm). Neste caso, a elevação da temperatura contribui no aumento da difusão dos íons cloreto (Cl^-) e na redução da solubilidade do oxigênio na superfície metálica, favorecendo o ataque corrosivo.

As Figuras V.6 e V.7 a seguir, foram construídas com o intuito de avaliar, de maneira mais objetiva, o comportamento das densidades de corrente dos processos anódicos com relação à concentração de inibidores utilizada.

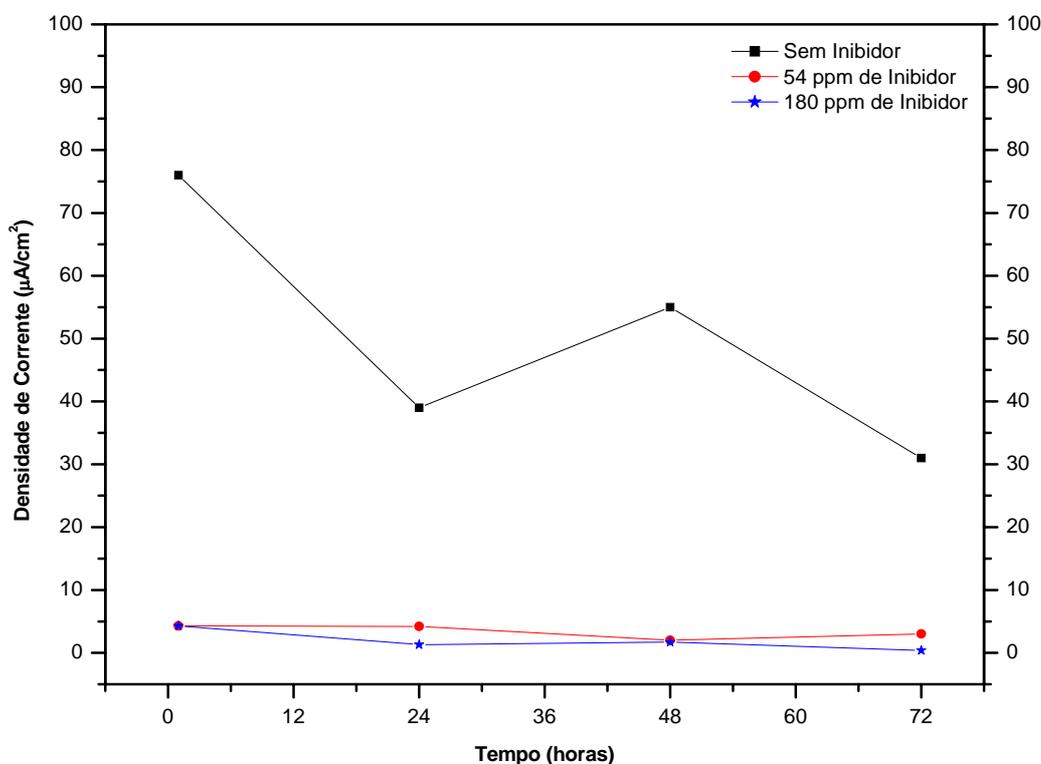


Figura V.6 – Densidade de corrente versus Tempo de imersão, 50 mV acima do potencial de corrosão a 40°C e pH 7,5.

Na Figura V.6 se observa que os resultados obtidos indicam a coerência das técnicas eletroquímicas utilizadas. No meio isento de inibidor, são registradas densidades de corrente anódica mais elevadas e distintas, provavelmente devido ao intenso ataque dos íons cloretos (Cl^-) na superfície metálica. Nos meios com inibidores de corrosão, os valores de densidades de corrente foram também próximos e sensivelmente inferiores, indicando a boa interação do inibidor com a superfície metálica, protegendo-a da elevada agressividade do meio.

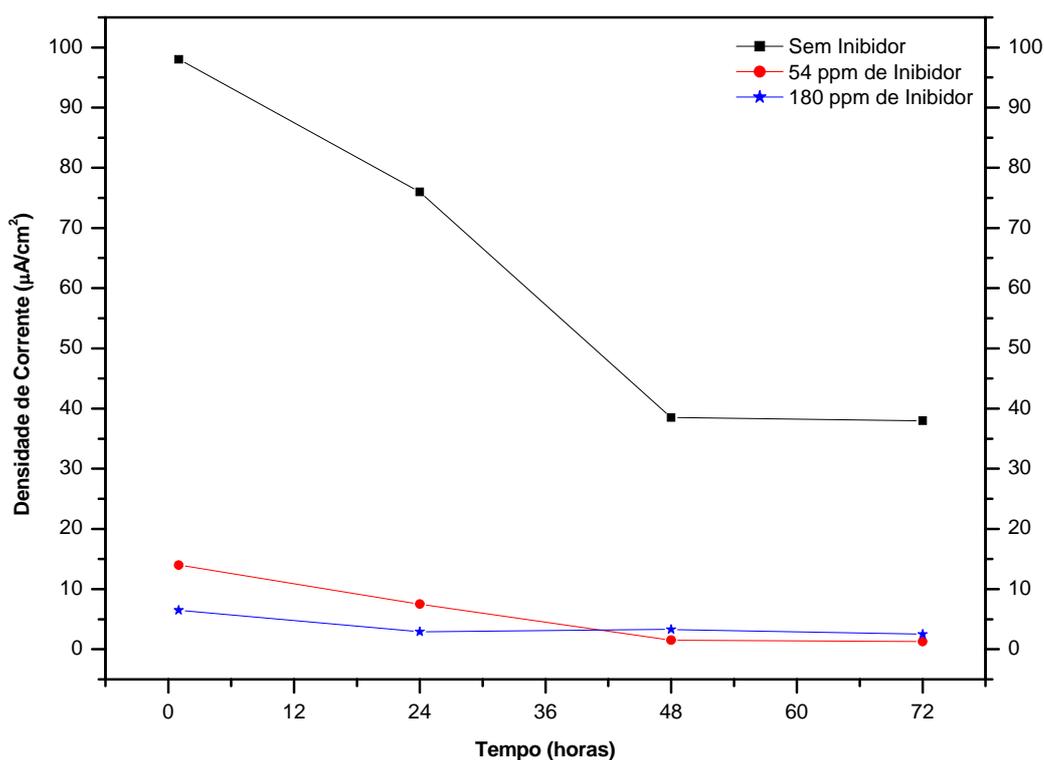


Figura V.7 – Densidade de corrente versus Tempo de imersão, 50 mV acima do potencial de corrosão a 60°C e pH 7,5.

Na Figura V.7 nota-se um comportamento da densidade de corrente semelhante ao já mostrado na Figura V.6. Porém, com a elevação da temperatura para 60°C, ocorreu um aumento no processo corrosivo provocado supostamente pelo aumento na taxa de difusão dos íons cloreto (Cl^-) no filme de inibidor, pela redução na viscosidade e pelo aumento na mobilidade iônica do meio, originando um ambiente redutor.

Os resultados obtidos nas curvas de polarização anódica e catódica estão bem próximos dos valores encontrados por RAJENDRAN [51] em sua pesquisa. O autor verificou que, na formulação com 50 ppm HEDP e 300 ppm de MoO_4^{2-} , houve um

deslocamento do potencial para as regiões mais positivas (-358 mV) quando comparado com o meio isento de inibidor (-389 mV). No entanto, a formulação contendo 50 ppm de HEDP, 300 ppm de MoO_4^{2-} e 10 ppm de Zn^{2+} mudou o potencial para as regiões mais negativas (-432 mV). Logo, os resultados indicaram que a combinação HEDP- MoO_4^{2-} controlou a reação anódica e a combinação HEDP- MoO_4^{2-} - Zn^{2+} controlou a reação catódica.

Portanto, a técnica de polarização anódica e catódica vem evidenciar ainda mais o comportamento agressivo promovido pelos elevados ciclos de concentração, corroborando, assim, com as demais técnicas utilizadas no trabalho. Observando isso, alguns aspectos importantes, obtidos pelas técnicas citadas acima, foram destacados a seguir com relação à agressividade do meio:

- Redução dos potenciais de eletrodo;
- Altos valores de taxas de corrosão;
- Aumento das densidades de corrente;
- Presença de produtos de corrosão na superfície metálica.

Então, através deste monitoramento, foi possível explicitar bem o comportamento do aço diante da má qualidade da água de resfriamento utilizada neste trabalho, simulando um caso real em circuito de resfriamento. Sendo assim, o principal parâmetro responsável pelo ataque corrosivo foi a elevada concentração de íons cloretos, que em alguns ensaios, reduziu o processo de inibição da mistura de inibidores.

Logo, a utilização de ciclos de concentração elevados (fator 10) exige uma formulação de inibidores muito boa, sendo que se o programa de tratamento for mesmo eficiente, a sua aplicação torna-se viável, pois a economia com custos de tratamento, monitoramento e processo é bem significativa.

No que se refere aos resultados alcançados com a formulação de inibidor sugerida nesse trabalho, é importante destacar a obtenção de taxas de corrosão uniformes relativamente baixas, ainda que em elevadas concentrações de cloreto, utilizando baixas concentrações de inibidor.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Os ensaios realizados com o aço-carbono em relação à mistura de inibidores de corrosão proposta num meio com elevado ciclo de concentração (450 ppm Ca^{2+} e 1050 ppm Cl^-) nas temperaturas de 40°C e 60°C levaram as seguintes conclusões:

1. A proporção de inibidores de 6:4:1:1 (MoO_4^{2-} / HEDP / PO_4^{3-} / Zn^{2+}) utilizada nos ensaios tanto na concentração total de inibidores (180ppm) quanto na concentração reduzida de inibidores (54 ppm) apresentou uma boa eficiência de inibição diante do ciclo de concentração utilizado (fator 10), mantendo a taxa de corrosão em níveis moderados (0,12 mm/ano)[16];
2. A redução da concentração da mistura de inibidores (54 ppm) representou uma diminuição na proteção da superfície metálica, levando a taxas de corrosão próximas à 0,120 mm/ano [16] na temperatura de 60°C, indicando assim, que a concentração reduzida de inibidores estudada se apresentou próxima da concentração limite para proteção do aço-carbono.
3. O aumento do tempo de imersão indicou a perda de eficiência na proteção do metal a partir da 48ª hora de imersão no meio com 54 ppm de inibidores, devido provavelmente à permeação dos íons cloreto (Cl^-) no filme não-uniforme de inibidor em ambas as temperaturas estudadas. O meio com 180 ppm de inibidores apresentou um filme de inibidor mais uniforme neste meio agressivo, mesmo com o aumento da temperatura para 60°C.
4. O aumento da temperatura para 60°C fez elevar a taxa de corrosão em todos os meios estudados. Neste caso, sugere-se esta temperatura como limite para operação com esta mistura de inibidores, pois acima desta, o inibidor ortofosfato (PO_3^{4-}) utilizado na mistura é degradado – perdendo eficiência – e a solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO_3) diminui acentuadamente – favorecendo a formação de depósitos.

5. Todas as técnicas utilizadas levaram a resultados coerentes, indicando a possibilidade de monitoração da ação da mistura de inibidores por diferentes métodos, potencialmente aplicáveis a condições de campo.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MIERZWA, J. C., *O Uso Racional e o Reuso como ferramentas para o Gerenciamento de Águas na Indústria – Estudo de caso na Kodak Brasileira*; Tese de D.Sc, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2002.
- [2] MARIANO, J. B., *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2005.
- [3] RUSSEL, J. B., *Química Geral*, McGraw-Hill do Brasil, 1981.
- [4] RICHTER, CARLOS A., AZEVEDO NETTO, JOSÉ M. DE, *Tratamento de Água – Tecnologia Atualizada*, 2ª Edição, Editora Edgard Blücher LTDA, 1998.
- [5] VOGUEL, A., *Análise Inorgânica Quantitativa – incluindo Análise Instrumental*, 4ª Edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1978.
- [6] WISMER, ROBERT K., *Qualitative Analyses with Ionic Equilibrium*, New York, Macmillan Publishing Company, 1991.
- [7] PEREIRA, CESAR AUGUSTO, *Tratamentos Físico-Químicos de Águas*, volumes 1, 2 e 3, UERJ – Campus Regional de Resende – Centro de Tecnologia e Ciências – Faculdade de Engenharia – Departamento de Ciências Básicas e Aplicadas, 2001.
- [8] SELBY, K. A., “Closed Cooling and Heating Systems: Problems, Treatment and Monitoring”, *Corrosion 2002*, paper nº 02222, 2002.
- [9] TORRES, F., Maio / 1998, “Avaliação do Molibdato a baixas concentrações como Inibidores de Corrosão do aço em Águas de Refrigeração”, Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

- [10] FILHO, M.A.S., Junho / 1998, “*Avaliação de Inibidores de Corrosão à base de Fósforo pra Águas de Refrigeração Industrial*”, Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- [11] ROZENTAL, L.Y., Abril / 1999, “*Avaliação de Tratamentos de Água de Sistemas de Refrigeração Semi-abertos por meio de Medidas Eletroquímicas*”, Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- [12] *NALCO Guide to Cooling Water System Failure Analysis*, 1ª Edição, 1979;
- [13] BETZ DEARBORN: *Tratamento de Água de Resfriamento*, 9ª Edição, 1991;
- [14] BOFFARDI, B. P., and SCWEITZER, G. W., “Water Quality, Corrosion Control and Monitoring”, *The Ninth International Congress on Metallic Corrosion*, National Research Council of Canada, June, 1984.
- [15] BOFFARDI, B. P., “Corrosion Inhibitor in the Water Treatment Industry”, *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, Vol. 13A, *ASM Handbook*, ASM International, 2003, p 891 – 906.
- [16] GENTIL, V., *Corrosão*, 4ª Edição, Editora LTC, 2003;
- [17] AQUATEC Águas Industriais: *Sistemas e Programas de Tratamento*.
- [18] OBRECHT, M. F. and POURBAIX, M., *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 59, 1967, p 977.
- [19] LANGELIER, W. F., *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 28, 1936, p 1500.
- [20] RYSNAR, J. W., *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 36 (nº 4), 1944, p 472.
- [21] PUCKORIUS, P., “Get a Better Reading on Scaling of Cooling Water”, *Power*, September, 1983.

- [22] ASHCRAFT, R. H., “Scale Inhibition under Harsh Conditions by 2-Phosphonobutane – 1, 2, 4 Tricarboxylic Acid (PBTC)”, paper 123, presented at *Corrosion / 85*, Boston/MA, National Association of Corrosion Engineers, March, 1985.
- [23] SMITH, M. J. and MILES, P., U.S. *Patent 4,046,707*.
- [24] PASTRIDGE, E. P. and WHITE, A. H., *J. Am. Water Chem. Soc.*, Vol. 51, p 360, 1929.
- [25] RALSTON, P. H., *Mater. Perform.*, Vol. 11 (n° 6), p 39, 1972.
- [26] DANTAS, E., *Geração de Vapor e Água de Refrigeração, Falhas – Tratamentos – Limpeza Química*, Rio de Janeiro, Ecolab Química LTDA, 1988.
- [27] TAIT, W.S., *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*, Wisconsin, PairODocs Publications, 1994.
- [28] STERN, M. & GEARY, A. L., “Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves”. *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1): 56-63, January, 1957.
- [29] WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.
- [30] POURBAIX, A., “Determination de la Vitesse Instantanee de Corrosion par la mesure de la Resistance de Polarisation, ou de Corrodance”, *Congrès Européen de la Corrosion*, 24-28 septembre, Paris, France, 1973.
- [31] STERN, M., “A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data”, *Corrosion*, 14 (9): 440t-444t, September, 1958.
- [32] VAKASOVICH, M. S., and FARR, J. P. G., *Mater. Perform*, Vol. 25 (n° 5), 1986.

- [33] SAREMI, M., DEHGHANIAN, C. and SABET, M. M., “The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water”, *Corrosion Science*, 48, pp. 1404-1412, 2006.
- [34] VIRTANEN, S., SURBER, B. and NYLUND, P., “Influence of MoO_4^{2-} anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron”, *Corrosion Science*, 43, pp. 1165-1177, 2001.
- [35] FERNANDES, G.R.S., Junho / 1997, “Avaliação do Molibdato como Inibidor de Corrosão do Aço em Águas de Refrigeração”, Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- [36] SHAMS EL DIN, A. M. and WANG, L., “Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate”, *Desalination*, 107, pp. 29-43, 1996.
- [37] COHEN, M. and PRYOR, M. J., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 28, p 263, 1951.
- [38] KUZNETSOV, Y. I., *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, New York, 1ª Edição, Plenum Press, 1996.
- [39] MARÍN-CRUZ, J., CABRERA-SIERRA, R., PECH-CANUL and M. A., GONZALEZ, I., “EIS study on corrosion and scale processes and their inhibition in cooling system media”, *Electrochimica Acta*, 51, pp 1847-1854, 2006.
- [40] ROBITAILE, D. R., *Mater. Perform.*, 11, 1976.
- [41] THOMAS, C. and BRESKE, C., *Mater. Perform.*, nº 2, 17, 1977.
- [42] XIMENES, L.M.O., Dezembro / 2002, “Efeito da Dureza da Água sobre a ação do Inibidor de Corrosão HEDP na presença de Zinco”, Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- [43] BURLOV, V. V., TESLYA, V. M., ERMOLINA, E. YU. and ZARINOVA, N. A., *Neft. Neftekhimm.* 9, 1986.

- [44] ANÔNIMO, ASTM G1: *Standart Praticice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1990.
- [45] MATTE, C., “Water Conservation, Recycling and Reuse”, *Corrosion 2005*, paper n° 05537, 2005.
- [46] WILCUT, E. and RIOS, S., “Water Conservation and Water Reuse in Cooling Water Systems”, *Corrosion 2005*, paper n° 05545, 2005.
- [47] BENTO, A. and FERNANDES, R., *PQU usa água fluvial na torre e economiza US\$ 2,7 MI por ano*, Química e Derivados, Disponível em: <http://quimica.com.br/revista/qd386/agua1.htm>, Acesso em: 23 de janeiro de 2007.
- [48] SASTRI, V. S., *Corrosion Inhibitors*, Wiley, New York, 1998.
- [49] BOHNSACK, G., LEE, L. H., JOHNSON, D. A. and BUSS, E., “Mechanisms of organic inhibitors used in cooling water corrosion control”, *Materials Performance*, pp 32-8, 1986.
- [50] RAJENDRAN, S., APPARAO, B. V. and PALANISWAMY, Y. A., “Analysis of protective film formed on surface of mild steel immersed in Chlorine – HEDP – molybdate – Zn²⁺ environment”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 45, N° 6, pp 397-402, 1998.
- [51] MOSAYEBI, B., KAZEMEINI, M., BADAKHSHAN, A. and SAFEKORDI, A., “Modelling of the effect of operational parameters and concentration of some corrosion inhibitors on the corrosion of carbon steel”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 49, N° 6, pp 426-432, 2002.