UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO



ESCOLA DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Alexandre Galvão Brasileiro de Mello

# INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO, AÇO INOXIDÁVEL E COBRE EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

RIO DE JANEIRO, RJ 2008

### UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS–GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



Alexandre Galvão Brasileiro de Mello

# INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO, AÇO INOXIDÁVEL E COBRE EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Simone Louise Delarue Cezar Brasil e Sérgio Souto Maior Tavares

RIO DE JANEIRO, RJ 2008 Mello, Alexandre Galvão Brasileiro Influência da Deformação Plástica na Corrosão de Aço Carbono, Aço Inoxidável e Cobre em Sistemas de Resfriamento / Alexandre Galvão Brasileiro de Mello. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008. xv, 79f.: il

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Simone Louise Delarue Cezar Brasil e Sérgio Souto Maior Tavares.

1. Sistemas de Resfriamento. 2. Corrosão. 3. Deformação Plástica de Materiais.4. Escola de Química – Teses. I. Brasil, Simone Louise Delarue Cezar e Tavares, Sérgio Souto Maior (orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título

## INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO, AÇO INOXIDÁVEL E COBRE EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

## Alexandre Galvão Brasileiro de Mello

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Simone Louise D. Cezar Brasil, D.Sc., EQ/UFRJ (orientadora – presidente da banca)

Sérgio Souto Maior Tavares, D. Sc., Escola de Engenharia/UFF (co-orientador)

Hermano Cezar Medaber Jambo, D. Sc., Petrobrás

Fernando Benedicto Mainier, D. Sc., UFF

Ladimir José de Carvalho, D. Sc., Escola de Química/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ, Brasil 2008

A minha filhinha Lívia e minha esposa, Viviane, motivos maiores para que valesse a pena chegar até aqui.

Aos meus pais, Cícero e Salete, minha irmã, Paula, e meu irmão Cicero Filho ("in memorian"), presenças em todas as etapas da minha trajetória.

#### AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença constante evidenciado através da força interior e da paz necessárias a todo o momento da nossa vida.

A minha maravilhosa esposa, Viviane, pela compreensão nos momentos de ausência e apoio nos mais críticos.

A minha princesinha, Lívia, "miss simpatia", que chegou para me trazer muitas alegrias e felicidades.

A minha orientadora Simone Brasil, pela presença constante na orientação e por transmitir motivação e confiança a mim nesse trabalho.

Ao meu velho amigo e mestre Sérgio Souto Maior Tavares, que sempre esteve à disposição para ajudar e ensinar, com fundamental contribuição para o enriquecimento desse trabalho.

A todos os funcionários, pesquisadores, estudantes e estagiários do Laboratório de Processos Inorgânicos da Escola de Química da UFRJ pelo apoio nos ensaios lá realizados.

A todos os funcionários, pesquisadores, estudantes e estagiários do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Escola de Engenharia da UFF pelo apoio nos ensaios lá realizados.

À Refinaria Duque de Caxias (REDUC), através das Gerências Geral, de Otimização e de Energia, em especial da Gerência Setorial de Águas e Efluentes, pela liberação dos testes na refinaria e apoio durante a execução dos trabalhos de campo.

A todos os meus colegas do setor de Otimização da REDUC pelo incentivo e conselho na elaboração desse trabalho.

Ao setor de Inspeção de Equipamentos da REDUC pela liberação do uso do seu laboratório para a realização dos ensaios de perda de massa.

À Kurita do Brasil, em especial ao engenheiro Marcus Marinho, pelo fornecimento dos cupons, da árvore de corrosão para os ensaios na água de reposição, do Handbook, além da ajuda direta durante as etapas dos ensaios de perda de massa na Refinaria. Aos meus pais e minha irmã, que estiveram a todo o tempo me incentivando e fornecendo dicas para a elaboração do trabalho.

Aos mestres e diretores da Escola de Química da UFRJ, pela formação em Engenharia Química e pelo curso de mestrado, que serviram de base para que este trabalho fosse possível.

#### RESUMO

MELLO, Alexandre Galvão Brasileiro. INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO, AÇO INOXIDÁVEL E COBRE EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO. Rio de Janeiro, 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Os materiais metálicos, quando submetidos a um processo de deformação a frio durante o seu processo de fabricação, experimentam o fenômeno do encruamento. Tal mecanismo pode ser observado em tubos de permutadores de calor constituídos por este processo, ou mesmo no processo de mandrilamentos em espelhos. Além de apresentar endurecimento e perda de ductilidade, a deformação a frio provoca também alterações estruturais dos metais que podem influir na sua resistência à corrosão. Com o intuito de minimizar o processo corrosivo nos equipamentos das unidades de processo, é comum a dosagem de inibidores e de biocidas em sistemas de resfriamento, sendo necessário um constante monitoramento do sistema, através de análises químicas e avaliação da corrosividade.

Este trabalho visou avaliar a corrosão de materiais metálicos não deformados e deformados a frio em dois diferentes meios: água de resfriamento (com inibidor de corrosão) e água de reposição de torres (sem inibidor). Os resultados mostraram comportamentos distintos entre os materiais estudados. O aço carbono deformado demonstrou maior resistência à corrosão em água de reposição. Já o aço inox apresentou praticamente comportamento similar, com uma tendência maior de corrosão aos materiais deformados. O cobre apresentou comportamento inverso em cada caso estudado.

#### ABSTRACT

MELLO, Alexandre Galvão Brasileiro. INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION IN THE CORROSION OF CARBON STEEL, STAINLESS STEEL AND CUPPER IN COOLING WATER SYSTEMS. Rio de Janeiro 2008. Thesis (Master of Science in Technology of Chemical and Biochemical Processes). School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2008.

Metals when subjected to cold deformation during manufacturing, experienced the phenomenon of work hardening. They can be identified in tubes of heat exchangers made by this process, or even in rolling process in tubesheets. In addition to present hardening and loss of ductility, the cold deformation also causes structural changes of metals, which can influence their resistance to corrosion. In order to minimize the corrosive process equipment in process units, it's usual dosage inhibitors and biocides in cooling water systems, requiring constant monitoring, through chemical analyses and corrosion evaluation.

This study aimed to evaluate the corrosion of metallic materials deformed and undeformed in two different aqueous electrolites: cooling water (with a corrosion inhibitor) and make-up water (without inhibitor). The results shows different behavior between the materials studied. The deformed carbon steel showed higher corrosion resistance in make-up water. Stainless steel showed pratically similar behavior, with lower corrosion resistance in deformed materials. Copper showed different behavior at each case.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

2.1 - SISTEMA ABERTO COM RECIRCULAÇÃO - TORRE DE RESFRIAMENTO	9
2.2 - SISTEMA DE RESFRIAMENTO DO TIPO TORRE	10
2.3 - SISTEMA DE RESFRIAMENTO DO TIPO SPRAY-POUND	11
2.4 - ARRANJO GERAL DE UMA TORRE DE RESFRIAMENTO DE FLUXO CONTRA CORRENTE	15
2.5 - ARRANJO GERAL DE UMA TORRE DE RESFRIAMENTO DE FLUXO CRUZADO DE CORRENTES	) 15
2.6 - FLUXOS NO INTERIOR DE UMA TORRE DE CONTRA CORRENTE	16
2.7 - TORRE DE CONTRA CORRENTE	16
2.8 - TORRE DE CORRENTES CRUZADAS	17
2.9 - MECANISMO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO	20
2.10 - FORMAS DE CORROSÃO	22
2.11 - MECANISMO DA CORROSÃO EM FRESTAS	25
2.12 - TAXAS DE CORROSÃO DE UM METAL PASSIVÁVEL	29
2.13 - FORMAS MOLECULARES BÁSICAS DOS POLIFOSFATOS	32
2.14 - EFEITO PROMOVIDO NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO DE POLIFOSFATO E O MESMO QUANDO ASSOCIADO COM ZINCO	33
2.15 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ALGUNS AZÓIS	34
2.16 - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DO CLORO GASOSO, ÁCIDO HIPOCLOROSO E ÍON HIPOCLORITO EM FUNÇÃO DO PH	36
2.17 - DERIVAÇÃO (ÁRVORE DE CORROSÃO)	38
2.18 - SUPORTE DO CUPOM	38
2.19 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO	40
2.20 - POTENCIAL ANÓDICO E CATÓDICO	40
2.21 - DEFORMAÇÃO DOS GRÃOS DURANTE A LAMINAÇÃO A FRIO	43
2.22 - ESTRUTURA CELULAR COM (A) 10% E (B) 50% DE DEFORMAÇÃO (ESQUEMÁTICO)	44
2.23 - DISSOCIAÇÃO DE DISCORDÂNCIAS EM DUAS PARCIAIS NUMA ESTRUTURA CÚBICA DE FACES CENTRADAS (CFC).	44

2.24 - COMPORTAMENTO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS METAIS COM A DEFORMAÇÃO APLICADA	46
2.25 – EVOLUÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DO METAL DEFORMADO DURANTE A RECRISTALIZAÇÃO	47
2.26 - FOTOMICROGRAFIA DO AÇO INOX AISI 304 CONTENDO MARTENSITA $\alpha^{\prime}$	49
2.27 - ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DO AÇO AISI 304 DEFORMADO	50
<ul> <li>3.1 - CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NO ENSAIO DE PERDA DE MASSA</li> <li>A. AÇO CARBONO ASTM 1010</li> <li>B. AÇO INOX ASME 304</li> <li>C. COBRE ASTM B-111, LIGA 122, ELETROLÍTICO</li> </ul>	51 51 51
3 2 - DERIVAÇÃO LITILIZADA NO ENSAIO DE PERDA DE MASSA PARA A	
ÁGUA DE REPOSIÇÃO	52
3.3 - TORRE DE RESFRIAMENTO ONDE FORAM REALIZADOS OS ENSAIOS DE PERDA E MASSA	53
4.1 - MICROESTRUTURAS DO SAE 1010: (A) NÃO DEFORMADO (400X);	
(B) DEFORMADO (DEF) (400X)	61
4.2 - MICROESTRUTURAS DO AISI 304: (A) NÃO DEFORMADO (ND) (760X); DEFORMADO (DEF) (1500X)	62
4.3 - MICROESTRUTURAS DO COBRE ASTM B-111 ELETROLÍTICO:	
(A) NÃO DEFORMADO (ND) (190X); (B) DEFORMADO (DEF) (190X)	63
4.4 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO AÇO AISI 304 NA CONDIÇÃO INICIAL (NÃO DEFORMADO)	63
4.5 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO AÇO AISI 304 NA CONDIÇÃO DEFORMADA	64
<ul> <li>4.6 - ASPECTO SUPERFICIAL DA AMOSTRA DE AÇO AO CARBONO SAE 1010:</li> <li>(A) ANTES DA LAMINAÇÃO (AUMENTO: 23X); (B) DEPOIS DA LAMINAÇÃO (AUMENTO: 23X)</li> </ul>	66
4.7 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO SAE 1010 NÃO DEFORMADO E	
DEFORMADO EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO E EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO	68

4.8 -	CURVAS ANÓDICAS DO COBRE ASTM B-111 ELETROLÍTICO NÃO DEFORMAD	00
	E DEFORMADO EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO E EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO	68
4.9 -	CURVAS ANÓDICAS DO AÇO INOX AISI 304 NÃO DEFORMADO E	
	DEFORMADO EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO E EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO	69
4.10	- ASPECTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE AÇO SAE 1010 APÓS ENSAIO	
	DE PERDA DE MASSA EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO: (A) NÃO DEFORMADO	
	(ND); (B) DEFORMADO (DEF).	70
4.11	- ASPECTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE AÇO SAE 1010 APÓS ENSAIO	
	DE PERDA DE MASSA EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO:	
	(A) NÃO DEFORMADO (ND); (B) DEFORMADO (DEF).	71
4.12	- ASPECTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 304 APÓS ENSAIO	
	DE PERDA DE MASSA EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO:	
	(A) NÃO DEFORMADO (ND); (B) DEFORMADO (DEF).	71
4.13	- ASPECTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 304 APÓS ENSAIO	
	DE PERDA DE MASSA EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO:	
	(A) NÃO DEFORMADO (ND); (B) DEFORMADO (DEF).	72
4.14	- ASPECTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE COBRE ELETROLÍTICO	
	ASTM B-111 APÓS ENSAIO DE PERDA DE MASSA EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO	:
	(A) NÃO DEFORMADO (ND); (B) DEFORMADO (DEF).	72
4.15	- ASPECTO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE COBRE ELETROLÍTICO ASTM	
	B-111 APÓS ENSAIO DE PERDA DE MASSA EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO:	
	(A) NÃO DEFORMADO (ND); (B) DEFORMADO (DEF)	73

xi

### LISTA DE TABELAS

2.1 – PRINCIPAIS PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO MECÂNICA	42
2.2 – ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO MECÂNICA	42
2.3 - ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO DE ALGUNS METAIS (LIGAS)	45
2.4 - PARÂMETROS CRISTALINOS DAS FASES AUSTENITA, ε Ε α' ΝΟ ΑÇOINOX AUSTENÍTICO	48
3.1 - PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DE REPOSIÇÃO: VALORES MÉDIOS, LIMITES SUPERIOR E INFERIOR	54
3.2 - PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO: VALORES MÉDIOS, MÁXIMOS E MÍNIMOS OBTIDOS E LIMITES SUPERIOR E INFERIOR	54
3.3 - SOLUÇÃO UTILIZADA NOS MATERIAIS PARA A DECAPAGEM	57
4.1 – TAXAS MÉDIAS DE CORROSÃO DOS MATERIAIS, ANTES E APÓS A LAMINAÇÃO, EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO E EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO	65

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	4
2.1.1 - ÁGUA DE RESFRIAMENTO	4
2.1.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	9
2.1.2.1 - SISTEMAS ABERTOS COM RECIRCULAÇÃO	10
2.1.2.2 – PRINCIPAIS PROBLEMAS EM SISTEMAS	
ABERTOS COM RECIRCULAÇÃO	11
2.1.3 – TORRES DE RESFRIAMENTO	14
2.1.3.1 - TIPOS DE TORRES DE RESFRIAMENTO	14
2.1.3.2 - REPOSIÇÃO EM TORRES DE RESFRIAMENTO	17
2.2 – CORROSÃO	19
2.2.1 - MECANISMO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO	20
2.2.2 - FORMAS DE CORROSÃO	21
2.2.3 - VELOCIDADE DE CORROSÃO	22
2.2.4 - CORROSÃO EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO	23
2.2.4.1 - AERAÇÃO DIFERENCIAL - SOB DEPÓSITOS	24
2.2.4.2 - PILHAS GALVÂNICAS	25
2.2.4.3 - CORROSÃO ÁCIDA	25
2.2.4.4 - CORROSÃO PELOS CLORETOS	25
2.2.4.5 - CORROSÃO PELO GÁS SULFÍDRICO	26
2.2.4.6 - CORROSÃO PELA AMÔNIA	26
2.2.4.7 - CORROSÃO POR TENSÃO FRATURANTE	26
2.2.4.8 – DEZINCIFICAÇÃO	26
2.2.5 – POLARIZAÇÃO	27
2.2.5.1 – CONCENTRAÇÃO	27
2.2.5.2 – ATIVAÇÃO	28
2.2.5.3 – ÔHMICA	28
2.2.6 – PASSIVAÇÃO	28
2.3 - TRATAMENTOS DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO	
2.3.1 - INIBIDORES DE CORROSÃO	29
2.3.1.1 - INIBIDORES ANÓDICOS	31
2.3.1.2 - INIBIDORES CATÓDICOS	32

2.3.2 - INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO – DISPERSANTES	34
2.3.3 – BIOCIDAS	35
2.3.3.1 – OXIDANTES	36
2.3.3.2 – NÃO OXIDANTES	37
2.4 – ENSAIOS DE CORROSÃO	37
2.4.1 – PERDA DE MASSA	37
2.4.2 – POLARIZAÇÃO	40
2.4.2.1 – MÉTODO GALVANOSTÁTICO	40
2.4.2.2 – MÉTODO POTENCIOSTÁTICO	40
2.5 – CONFORMAÇÃO MECÂNICA DOS METAIS	41
2.5.1 - EFEITOS DO TRABALHO A FRIO NOS METAIS	43
27 - TRANSFORMAÇÕES DE FASE INDUZIDAS POR DEFORMAÇÃO	
EM ACOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	47
	.,
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 – MATERIAL UTILIZADO	51
3.1.1 – AMOSTRAS	51
3.1.2 - DERIVAÇÃO (ÁRVORE DE CORROSÃO)	52
3.1.3 – MEIOS ESTUDADOS	52
3.1.4 – TORRE DE RESFRIAMENTO	53
3.2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	53
3.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS	53
3.2.2 - DEFORMAÇÃO À FRIO DAS AMOSTRAS (CUPONS)	54
3.2.3 – ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	55
3.2.4 – ENSAIO DE PERDA DE MASSA	55
3.2.4.1 - PREPARAÇÃO DOS CUPONS	55
3.2.4.2 – PRÉ-TRATAMENTO	55
3.2.4.3 – MONTAGEM	56
3.2.4.4 – PÓS-TRATAMENTO	57
3.2.4.5 – CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO	58
3.2.4 – ENSAIOS ELETROOUÍMICOS	58
3.2.4.1 – PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE	20
TRABALHO	58
3.2.4.2 – CURVA DE POLARIZAÇÃO	58
3.2.5 – ANÁLISE DE CORROSÃO LOCALIZADA	59

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	
4.1 – ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	60
4.2 - ENSAIOS DE PERDA DE MASSA	64
4.3 – ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	66
4.4 – ANÁLISE DE CORROSÃO LOCALIZADA	69
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	74
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXO I - TAXAS DE CORROSÃO DOS MATERIAIS USADOS, ANTES E APÓS	
LAMINAÇÃO, EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO E ÁGUA DE REPOSIÇÃO	78

### 1. INTRODUÇÃO

Como já é de conhecimento há tempos, a corrosão de um metal está relacionada com a sua oxidação para a formação de um composto mais estável termodinamicamente nas condições ambientais em que se encontra. É sabido também da real necessidade em se controlar tal fenômeno. E uma das principais razões, senão a principal, para que haja um controle da corrosão é o custo.

Em estudo encomendado pelo congresso americano, entre 1999 e 2001, intitulado "Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States of America", elaborado em parceria pela CC Technologies Laboratories inc., FHWA e NACE, estimou-se que o custo total, direto e indireto, da corrosão é de US\$ 276 bilhões anuais, o que corresponde a 3,1% do PIB americano, enquanto aqueles custos associados aos meios de combate da corrosão são de US\$ 121 bilhões anuais, cerca de 1,38% do PIB.

Baseado nesse estudo, e considerando o PIB brasileiro em cerca de US\$ 500 bilhões, estima-se que o custo total devido à corrosão no Brasil seja de aproximadamente US\$ 16 bilhões, e quase US\$ 7 bilhões, os custos diretos para combate à corrosão, por ano [1].

Os prejuízos causados pela corrosão atingem valores muito elevados em unidades industriais, sejam através de perdas econômicas diretas (substituição de peças e equipamentos, gastos com a manutenção da proteção, energia e mão-de-obra) e indiretas (lucros cessantes por paralisações acidentais, superdimensionamento de projetos, perdas de eficiência e produto), sejam através dos acidentes e perdas de vidas humanas, provocadas por contaminações, poluição e, principalmente, falta de segurança da estrutura e dos equipamentos [2; 3].

De acordo com Gentil [2], a corrosão, nas instalações de refino de petróleo e petroquímicas, é responsável por cerca de 50% das falhas de materiais.

Investir em confiabilidade hoje em dia, é, portanto, de fundamental importância quando se pensa em redução de custos operacionais. Na área industrial, esta está relacionada a processos, a instrumentações, a sistemas automatizados, a equipamentos estáticos e dinâmicos, a tubulações e acessórios etc. A perda de produção devido à parada de uma unidade de processo, por quebra de um equipamento, falha em uma instrumentação, ou furo de tubos de permutadores de calor com conseqüente contaminação do produto, são situações que podem ser conseqüências de sistemas sem a devida confiabilidade.

Segundo Koch et al, [4], poder-se-ia economizar, de 25 a 30% do custo total verificado acima (US\$ 16 bilhões no caso do Brasil), se efetivamente fossem aplicadas práticas hoje conhecidas de controle da corrosão, o que representaria, em termos anuais, uma economia de US\$ 5 bilhões.

Em relação à confiabilidade de equipamentos estáticos, como os permutadores de calor, um mau controle do processo corrosivo pode ser visto como a principal causa na redução do tempo de campanha, ou seja, da vida útil do equipamento.

No caso das torres de resfriamento, em que a água circulante é um meio potencial para que ocorra a corrosão (eletrólito aerado), é de fundamental importância o monitoramento de parâmetros como temperatura de saída de água dos permutadores, taxa de corrosão, concentração de sais dissolvidos e de sólidos, pH do meio, dosagens de inibidores e de biocidas, entre outros. Em sistemas de resfriamento com recirculação, os inibidores mais utilizados são os fosfatos (ortofosfatos e polifosfatos). Normalmente seu uso se faz associado ao zinco, por proporcionar menores taxas de corrosão do sistema [5]. Em relação ao biocida, o mais utilizado é o cloro gasoso que é mais efetivo contra bactérias e algas, e a sua ação se dá através da oxidação de constituintes celulares, rompimento da membrana e inativação das enzimas [6].

Normalmente o aço carbono, por ter baixo custo e possuir maior aplicabilidade, é o material mais usado nestes sistemas, tanto nas tubulações, quanto nos tubos dos permutadores de calor. O tratamento químico, numa refinaria de petróleo, que é normalmente realizado por empresa especializada, é dimensionado para proteger estes materiais contra a corrosão, o que significa um custo previsto e que deve ser otimizado visando o maior tempo de vida do equipamento a um menor custo possível.

Porém, podem existir sistemas ou permutadores, construídos e operando em uma unidade de processo, de ligas amarelas como o latão, ou de aço inoxidável. O tratamento químico deve prever também estes casos.

Como este sistema é aberto, há perdas que devem ser repostas. A água de reposição, que na maioria dos casos, é uma água clarificada, apesar de se tratar de uma água menos concentrada em contaminantes (sólidos dissolvidos e suspensos), apresenta um maior potencial corrosivo aos metais por não conter os produtos químicos de controle da corrosão, como é o caso da água circulante que possui inibidores e biocidas que protegem o metal do ataque desses. Esse potencial corrosivo será tão maior quanto pior for a sua qualidade. Dessa forma, em termos de sólidos suspensos, é de fundamental importância a confiabilidade e a otimização do processo de clarificação da água bruta, o que resulta em menor custo de tratamento devido à possibilidade em se poder operar o sistema com um maior ciclo de concentração, desde que os sais dissolvidos, que não são retirados na clarificação, não concentrem além do limite previsto no dimensionamento do tratamento.

No que diz respeito aos materiais metálicos de uma forma geral, se submetidos ao processo de deformação a frio, experimentam o fenômeno do encruamento. Materiais deformados a frio podem ser identificados em tubos de feixes de permutadores de calor, previamente deformados, mandrilamentos desses tubos em espelhos ou mesmo chapas

calandradas na confecção de tubulações. Além de ser um mecanismo de endurecimento e de perda de ductilidade, o encruamento provoca modificações sub e microestruturais que podem influir na resistência à corrosão do metal. Ao nível microestrutural, uma vez que na maioria dos processos de trabalho a frio uma ou duas dimensões do metal são reduzidas à custa de um aumento nas outras dimensões, observa-se o alongamento dos grãos na direção principal de trabalho [7]. A energia interna acumulada pelo encruamento eleva a reatividade química do metal, reduzindo a sua resistência à corrosão [8,9].

Dessa forma, como seria o comportamento corrosivo dos materiais encruados estando em contato com os meios aquosos descritos acima? E até que ponto as modificações estruturais causadas pelo encruamento pode afetar na formação e/ou manutenção da película protetora proporcionada pelo inibidor?

Este trabalho, portanto, visa avaliar e comparar a corrosão, ou resistência à corrosão, de materiais metálicos não deformados e deformados a frio em dois diferentes meios: água de resfriamento (com inibidores de corrosão e de incrustação e biocidas) e água de reposição de torres (clarificada, sem produtos inibidores). Foram utilizados nos testes materiais comumente utilizados em processos industriais, ou seja, o aço carbono, o aço inoxidável e o cobre.

Essa avaliação foi feita através de análises microestruturais, ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas, com obtenção de curvas de polarização em laboratório. As medidas de perda de massa foram realizadas em campo, através da instalação de cupons em uma torre de resfriamento localizada em uma refinaria de petróleo. Foi avaliada ainda, através de microscópio, a presença de corrosão localizada nos cupons utilizados no trabalho.

A deformação a frio dos materiais utilizados no trabalho foi realizada em laboratório através de laminador manual.

Este trabalho está, portanto, dividido em seis capítulos, da seguinte forma:

- 1. Introdução;
- Revisão Bibliográfica: definição dos conceitos teóricos sobre corrosão, polarização, sistemas de resfriamento, torres de resfriamento, inibidores de corrosão e deformação plástica de materiais metálicos;
- Materiais e Métodos: descrição dos materiais e equipamentos utilizados, caracterização dos meios, assim como do método empregado em cada ensaio;
- Resultados e Discussões: apresentação, avaliação e comparação dos resultados obtidos em cada ensaio;
- 5. Conclusões: conclusões a respeito dos resultados obtidos;
- 6. Sugestões: sugestões para futuros trabalhos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### **2.1 SISTEMAS DE RESFRIAMENTO**

#### 2.1.1 ÁGUA DE RESFRIAMENTO

Em muitos processos industriais, desenvolve-se certa quantidade indesejável de calor que deve ser dissipado para não causar transtornos aos sistemas. Em processos, como em Industrias Químicas e de Petróleo, a absorção do calor torna-se necessária para permitir resfriamentos e condensações de correntes, sejam elas, intermediárias ou finais. Muitas vezes, os produtos dessas indústrias são obtidos em temperaturas que levam a riscos de armazenagem e / ou de manuseio, devendo, portanto, ser refrigerados.

A água, por apresentar um calor específico relativamente elevado, torna-se um veículo apropriado para as operações de resfriamento, sendo largamente empregada em muitos processos industriais.

A maior parte destas águas, porém, tem caráter corrosivo e contém constituintes que podem causar problemas de incrustações, especialmente em superfícies de troca de calor.

Devido ao seu baixo valor de condutividade térmica, os depósitos reduzem a capacidade de troca de calor nos permutadores. O outro problema que ocorre com freqüência é um ataque localizado aos metais nas áreas onde ficam os depósitos.

Estes depósitos, além de provocarem corrosão, restringem muitas vezes a passagem de água nos trocadores de calor, provocando perdas em sua eficiência de tal forma que, freqüentemente, muitos processos industriais têm de ser interrompidos para permitir a limpeza dos sistemas de resfriamento [10].

Dependendo do tamanho do sistema de refrigeração, e das condições de operação, a água utilizada em sistemas de resfriamento pode ser clarificada, abrandada, desmineralizada, ou até destilada. Ocorre, porém, que os sistemas de refrigeração não comportam o uso de águas com tratamentos tão onerosos e, por isso, normalmente usa-se água clarificada.

A capacidade de resfriamento de um sistema, sua eficiência e confiabilidade, e a vida útil dos equipamentos são dependentes da qualidade da água de resfriamento. Diversas substâncias podem estar dissolvidas ou suspensas em uma água de resfriamento, fazendo com que esta adquira características corrosivas ou incrustantes, ou provocando a formação de borras.

Dentre estas substâncias, podemos destacar [2]:

• <u>Sais dissolvidos</u>: podem ser incorporados à água por contaminação atmosférica ou pela própria dissolução de material do solo. A água contém, em proporções variadas, diversos íons em solução. Entre os ânions mais comuns estão os carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloretos e nitratos, enquanto os principais cátions metálicos são o sódio, o cálcio, o magnésio, o ferro e o manganês. Podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo.

Os íons cálcio e magnésio são os responsáveis pela dureza das águas. Dependendo dos íons presentes, a dureza pode ser considerada temporária devida à presença de carbonatos e bicarbonatos de cálcio e magnésio podendo ser parcialmente eliminada por aquecimento. A dureza pode também ser permanente devido a outros sais de cálcio e magnésio, principalmente sulfatos, cloretos e nitratos. Nesse caso, a dureza não é eliminada por aquecimento.

A importância da dureza no tratamento de águas para fins industriais decorre do fato dos sais de cálcio e de magnésio terem a tendência de formar incrustações em superfícies onde há troca de calor, por exemplo, tubos de caldeira e de trocadores de calor de sistemas de água de refrigeração. Essas incrustações provocam perda de eficiência na troca de calor e rupturas por superaquecimento localizado em tubos de caldeira.

A eliminação da dureza da água, operação comumente denominada "abrandamento", pode efetuar-se mediante a adição de produtos químicos como cal e carbonato de sódio, que precipitam o cálcio como carbonato, e o magnésio como hidróxido, ou então através do uso de resinas catiônicas, que retêm o cálcio e o magnésio e os substituem por hidrogênio ou sódio. Este processo, porém, não é comumente utilizado para a obtenção de água de reposição em sistemas de resfriamento.

Os íons ferro podem estar presentes na água provenientes da própria fonte (rios, poços) ou devido à corrosão de equipamento em contato com água na própria planta industrial.

A forma mais comum em que o ferro solúvel é encontrado em águas é como bicarbonato ferroso – Fe (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Está presente, nesta forma, em águas subterrâneas profundas, limpas e incolores que, em contato com ar, turvam-se e sedimentam um depósito, de acordo com a seguinte reação:

#### $2Fe(HCO_3)_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2 H_2O + 4CO_2$

Na água potável, por exemplo, o teor máximo permitido de Fe é de 0,3 ppm, em virtude do amarelamento que provoca nas louças sanitárias e roupas.

Para fins industriais, também não é desejável a presença de ferro, devido a diversos problemas como o envenenamento de resinas de troca iônica (principalmente  $Fe^{2+}$ ) em sistemas de desmineralização, tendência de formar depósitos em tubos, aumentando a perda de carga e provocando a corrosão nas superfícies metálicas sob os depósitos. Pode ainda, provocar o crescimento de bactérias que oxidam  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , que é menos solúvel e se deposita nas tubulações.

O manganês é usualmente encontrado junto com o ferro em águas naturais e provoca problemas semelhantes de depósito, incrustação (mesmo em pequenas quantidades, como 0,2 a 0,3 ppm), cor e condições de desenvolvimento de microorganismos. Daí o teor máximo ser fixado em 0,05 ppm de  $Mn^{2+}$  nas águas potáveis.

Ferro e manganês também são agentes de dureza, mas geralmente estão em

concentrações tão baixas que não influenciam significativamente a dureza devida a cálcio e magnésio.

Pode-se proceder à remoção do ferro e do manganês presentes na água através de aeração em pH elevado, e posterior decantação e filtração, com o objetivo de oxidar o Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> que é insolúvel em meio alcalino.

Os cloretos são encontrados em todas as águas naturais e ocorrem numa larga gama de concentração. Geralmente são encontrados na forma de cloretos de sódio, cálcio e magnésio. Os cloretos aumentam a condutividade da água, acelerando assim a corrosão dos metais. Além disso, cloretos em águas de caldeiras contribuem para o aumento do teor de sólidos dissolvidos, requerendo períodos de descargas mais longas.

Os sulfatos podem ser provenientes da lixiviação de gipsita, anidrita e depósitos calcários. Geralmente estão presentes na água como sulfatos de sódio, cálcio e magnésio, variando grandemente a sua concentração, conforme a região de onde a água é originária. O sulfato de cálcio tem solubilidade decrescente com a temperatura, e por isso forma crostas aderentes em superfícies de transferência de calor.

Os nitratos, por outro lado, são solúveis e pouco encontrados em águas naturais. Devem ser evitados na água potável por provocarem problemas de metemoglobimenia<sup>1</sup> em crianças até 2 anos de idade, limitando seu teor a um máximo de 10ppm.

Sódio e potássio formam sais solúveis, provocando aumento da corrosividade da água pelo aumento da condutividade.

Fosfatos formam resíduos insolúveis de fosfatos tricálcicos,  $Ca_3(PO_4)_2$ , em águas com elevada dureza. Podem também estar presente na água como resultado do despejo de detergentes domésticos, juntamente com agentes alcalinos. Outro problema causado pelos fosfatos é que eles são nutrientes para algas e outros microorganismos, favorecendo sua proliferação. Em tratamentos químicos utilizados em sistemas de resfriamento, é comum o uso de polifosfatos como inibidor de corrosão.

Metais pesados, como o chumbo, o cádmio, o cobre, o mercúrio etc. podem estar presentes na água devido a despejos industriais. Como não são eliminados pelo organismo, provocam sérias doenças e por isso seu limite em águas para fins potáveis é fixado em teores da ordem de 0,05 ppm.

A sílica é constituinte de todas as águas naturais, podendo estar presente em suspensão ou dissolvida na água, em teores de 1 a mais de 100 ppm. A sílica solúvel geralmente está presente na forma de ácido silícico e silicatos solúveis ( $SiO_3^=$ ). Por outro lado, a sílica coloidal não é

- 6 -

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Presença de metemoglobina que reduz a capacidade do sangue de carregar oxigênio levando à cianose (arroxeamento), fraqueza e respiração curta.

reativa na forma  $SiO_2$  e, portanto, não é detectada pelos métodos analíticos convencionais de controle de qualidade. A sílica em combinação com a dureza produz incrustações duríssimas e de difícil remoção em superfícies de troca de calor, como as de uma caldeira ou trocador de calor.

Em caldeiras de pressões superiores a 400 psi (2758 kPa)<sup>2</sup>, a sílica presente na água é arrastada pelo vapor, provocando a formação de incrustações duras de silicatos nos tubos do superaquecedor. Além disso, devido à solubilidade da sílica no vapor de alta pressão, ela acompanha o vapor até os estágios de baixa pressão das turbinas, quando a solubilidade no vapor diminui e a sílica se precipita, provocando incrustações nas palhetas das turbinas desbalanceando-as.

A remoção da sílica em suspensão pode ser feita pelos processos de clarificação e filtração, porém a sílica dissolvida só consegue ser removida por resinas aniônicas de base forte.

• <u>Gases dissolvidos</u>: principais são: oxigênio (O<sub>2</sub>), gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

O oxigênio é considerado como um fator de controle do processo corrosivo, podendo acelerá-lo ou retardá-lo. O hidrogênio, que tem o poder polarizante, é formado através da reação

#### $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

, que ocorre no catodo em meio não aerado. No caso de haver oxigênio, como em sistemas abertos com recirculação, este exercerá ação despolarizante ao reagir com o hidrogênio acelerando o processo corrosivo.

No caso de materiais como o aço inoxidável ou alumínio e suas ligas, o oxigênio exerce poder de proteção ao formar sobre estes materiais, camadas de óxidos,  $Cr_2O_3$  ou  $Al_2O_3$ , respectivamente, que passivam estes materiais, protegendo-os.

O dióxido de carbono, solubilizado em água, forma o ácido carbônico:

#### $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$

Essa dissolução provoca aumento da acidez do meio (diminuição do pH), tornando-o mais corrosivo. O dióxido de carbono aparece também como produto da decomposição térmica dos bicarbonatos:

## $2\text{HCO}_3^- \xrightarrow{\Delta} \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

O sulfeto de hidrogênio (de atmosferas industriais ou de origem microbiológica) e o dióxido de enxofre (de atmosferas industriais) são outros gases contaminantes e corrosivos que podem ocorrer nas águas naturais e industriais. Aparecem em algumas águas sulfurosas e em

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 1 psi = 6,895 kPa = 14,7 atm

efluentes de refinarias e plantas petroquímicas. O  $H_2S$ , mesmo em concentração inferior a 1ppm, é indesejável devido ao seu desagradável odor. Sua característica ácida provoca corrosão no ferro e nas ligas de cobre e sua remoção é feita por aeração ou cloração.

A amônia (NH<sub>3</sub>) aparece dissolvida nas águas brutas, pura ou combinada sob a forma de compostos orgânicos. Também aparece nas águas por ser utilizada como agente alcalinizante para proteção contra a corrosão ou por decomposição da hidrazina. Seu principal inconveniente é a alta corrosividade ao cobre e suas ligas (ex: latão e bronze), principalmente se houver presença de oxigênio. É removida na cloração da água.

#### • Materiais em suspensão:

Os materiais em suspensão na água são as impurezas que não se dissolvem na água, como, por exemplo, areia, argila, sílica, algas, bactérias, resíduos industriais, vegetais etc. provocando turbidez na água.

As matérias em suspensão podem ser divididas em decantáveis e coloidais.

Matéria decantável ou sedimentos são as partículas em suspensão que, quando a água é mantida em repouso, depositam-se espontaneamente. São partículas com diâmetros maiores que  $10^{-5}$  cm. Como exemplo tem-se: sólidos de dimensões relativamente grandes, areia etc.

Matérias coloidais são as partículas em suspensão que, ou não se depositam espontaneamente, ou exigem um longo tempo para se depositar, quando a água é mantida em repouso. São partículas com diâmetros entre 10<sup>-5</sup> cm e 10<sup>-7</sup> cm. Como exemplo, podemos citar a sílica, argila, microorganismos, etc. Estas partículas exigem um tratamento de floculação para que possam depositar-se economicamente.

O nível de sólidos suspensos é algumas vezes avaliado pela turbidez da água (expressa em partes por milhão de sílica (ppm SiO<sub>2</sub>) ou em unidades NTU). As denominações "Sólidos Totais" e "Resíduo Total" referem-se à soma das concentrações de sólidos totais dissolvidos (STD) e de sólidos suspensos (SS).

A fim de tornar a água livre dos materiais suspensos usa-se, previamente ao tratamento para evitar corrosão, o processo de clarificação, geralmente feito com sulfato de alumínio, um polieletrólito como auxiliar e um corretor de pH, como a barrilha (carbonato de sódio), tendo-se a coagulação, a floculação e a decantação. Normalmente é esta água clarificada que é utilizada como água de reposição em torres de resfriamento.

#### 2.1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

Os sistemas de Resfriamento são classificados como diretos ou indiretos, onde os primeiros representam aqueles casos mais raros onde a água é aspergida diretamente sobre o objeto a ser resfriado (alguns processos siderúrgicos, por ex.) e os indiretos onde o resfriamento é feito através de permutadores de calor, onde a água é o fluido refrigerante.

De acordo com Dantas [11], basicamente, os sistemas indiretos de resfriamento a água são classificados em três tipos:

- Abertos, sem recirculação de água.
- Fechados, com recirculação de água.
- Abertos, com recirculação de água.

Os dois primeiros são denominados sistemas não evaporativos, onde a água, após absorver calor, é inteiramente rejeitada ou resfriada por água de outro sistema, respectivamente.

No terceiro sistema, denominado evaporativo, a água, após passar pelos equipamentos de troca térmica, onde ocorre o resfriamento e / ou condensação de produtos, estando aquecida, circula através de uma instalação de resfriamento (torre, lagoa, "spray" etc.) para reduzir sua temperatura e tornar-se própria para o reuso (figura 2.1).



FIGURA 2.1 - SISTEMA ABERTO COM RECIRCULAÇÃO - TORRE DE RESFRIAMENTO

#### 2.1.2.1 SISTEMAS ABERTOS COM RECIRCULAÇÃO

De acordo com Dantas [11], este sistema é utilizado quando há pouca disponibilidade hídrica e / ou quando há elevada demanda de água de resfriamento. É utilizado, portanto, quando se deseja, principalmente, economizar água. Em decorrência, algumas medidas tornamse necessárias, como:

- Clarificação da água de reposição (alimentação);
- Uso de inibidores de corrosão e de dispersantes;
- Controle microbiológico rígido, a fim de evitar o aparecimento de pilhas de aeração diferencial e controlar a corrosão microbiológica.

Segundo Trovati [12], este sistema apresenta um custo inicial elevado, porém resolve o problema de eventual escassez de água, possibilita menor volume de captação e evita o transtorno da poluição térmica. Também pode ser submetido a um tratamento químico adequado, capaz de manter o sistema em condições operacionais satisfatórias e, com isto, pode-se reduzir os custos operacionais do processo.

Alguns exemplos deste sistema são as diversas disposições de torres de resfriamento, condensadores evaporativos e "spray-pounds" (reservatórios onde a água quente é pulverizada e resfriada naturalmente pelo próprio ar que a circunda).

As figuras 2.2 e 2.3 mostram, respectivamente, uma torre de resfriamento e um "spraypounds":



FIGURA 2.2 - SISTEMA DE RESFRIAMENTO DO TIPO TORRE [12]



FIGURA 2.3 - SISTEMA DE RESFRIAMENTO DO TIPO "SPRAY-POND" [12]

## 2.1.2.2 PRINCIPAIS PROBLEMAS EM SISTEMAS ABERTOS COM RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA:

**Depósitos:** Originados de uma ou mais causas, como [2,11]:

- Água com clarificação deficiente possibilitando uma pós-precipitação no sistema;
- Deficiência de filtração, permitindo a passagem de flocos da clarificação;
- Absorção, pela água circulando na torre, de poeira do meio ambiente;
- Teores elevados de íon ferro (II), Fe<sup>2+</sup> solúvel, que pela ação das bactérias ferro-oxidantes, é oxidado e precipitado como tubérculos nas tubulações.

<u>Sílica Coloidal</u>: Esta sílica, em água de refrigeração, não precipita diretamente nas superfícies de troca térmica e sim, numa matriz de carbonato de cálcio ou de limo microbiológico. A matriz porosa de carbonato de cálcio permite que a sílica amorfa penetre nos seus poros, de uma forma contínua ou descontínua. A matriz de limo microbiológico envolve a sílica coloidal em suspensão, e deposita uma massa nos tubos dos trocadores de calor.

**Depósitos de Óxidos de Ferro:** podem se depositar em sistemas de refrigeração, em áreas propícias à deposição. Eles são oriundos de poeira atmosférica incorporada pela água da torre ou de produtos de corrosão, arrastados de tubulações de água de distribuição, com tuberculação intensa.

**Depósitos Metálicos:** podem aparecer nas superfícies dos tubos de aço carbono, decorrentes da redução de sais metálicos solúveis em água, que nela forem colocados para determinado fim, ou como produto de ataque corrosivo.

<u>**Crostas</u>:** Depósitos aderentes, precipitados ou cristalizados na superfície de troca térmica. As seguintes condições proporcionam a formação de crostas:</u>

• Presença de dureza temporária;

#### $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

#### $Mg(HCO_3)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + 2CO_2$

Presença de silicatos solúveis junto a sais de magnésio:

#### $Na_2SiO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgSiO_3 + Na_2SO_4$

Quando pela elevação do Ciclo de Concentração, os sais dissolvidos na água superam seus respectivos produtos de solubilidade, poderá haver formação de crostas de sulfato de cálcio e silicatos complexos.

**Borras ou lamas de fosfatos:** São comuns quando no tratamento da água se utilizam tripolifosfatos ou polimetafosfatos de sódio. Estes sais são empregados com grande eficiência como inibidores de corrosão, como agentes antiincrustantes e como dispersantes (são oriundos da desidratação dos ortofosfatos pela ação do calor). Entretanto, sua instabilidade hidrolítica acarreta sua reversão para ortofosfato, com a conseqüente precipitação de fosfato de cálcio ou magnésio nas áreas catódicas. Os fatores aceleradores dessa reversão são: oscilações nos valores de pH fora da faixa 6 a 7,5, temperaturas de película acima de 40°C, tempo elevado de residência no sistema, grau de dureza alto, presença de íon alumínio, altas concentrações de matéria orgânica e alto ciclo de concentração.

As borras de fosfato podem originar pilhas de aeração diferencial ou propiciar o aparecimento de bactérias anaeróbias do tipo redutora de sulfato. Essas borras podem, ainda, ocasionar corrosão em trocadores com tubos de cobre, ou suas ligas, e espelho de aço carbono, por exemplo. A presença de borra de fosfatos impede a entrada suficiente de inibidores de corrosão, existindo, entretanto, umidade necessária para gerar uma pilha galvânica entre os tubos e o espelho. Uma corrosão acelerada apresenta-se no espelho, quando se remove a borra de fosfatos.

**Depósitos de origem microbiológica:** a formação em sistemas de resfriamento resulta do crescimento e multiplicação de bactérias, fungos e algas em várias partes do sistema. Alguns organismos formadores de limo entram através da lavagem do ar na torre de resfriamento ou através da água de reposição e se proliferam gerando grande quantidade de lodo microbiológico. A torre e o circuito de água proporcionam condições favoráveis ao crescimento (temperatura, pH e nutrientes).

Os efeitos da formação do biofilme são a obstrução de tubulação de pequeno diâmetro e tubos de permutadores de calor, redução do fluxo de água nas tubulações, redução na transferência de calor, estabelecimento de corrosão sob depósitos, interferências com tratamento de água (inibidores de corrosão e de incrustação), deterioração do madeirame da torre (se for o caso de torre de madeira) e parada do sistema.

Incrustações: As incrustações mais comuns, originadas da saturação de sais dissolvidos

na água, são formadas com carbonatos, silicatos de cálcio e de magnésio e sulfato de cálcio. Ocorrem também, incrustações com fosfatos de cálcio e zinco, quando são aplicados inibidores de corrosão à base de fósforo e zinco sem um controle adequado.

Existem alguns fatores que influenciam na velocidade de formação de incrustação e nos processos que dirigem esta reação em sistema de resfriamento. Os fatores mais importantes são [13]:

 Supersaturação – estado onde a concentração do sal excede a sua solubilidade. Isto ocorre em sistema de resfriamento devido à evaporação da água ou devido a mudanças no pH ou temperatura.

 Nucleação – quando existe um alto grau de supersaturação, a nucleação homogênea ocorre espontaneamente. O outro tipo de nucleação, heterogênea, é causado por partículas estranhas (sólidos em suspensão, produtos de corrosão etc.) ou condições especiais que iniciam o processo de precipitação.

• Tempo de contato para a aglomeração – uma vez que a solução se torna supersaturada e a nucleação é iniciada, um tempo de contato entre os microcristais e a água saturada é necessário para que o processo prossiga. Nesse caso, aumentando-se esse contato, cria-se um maior potencial para a formação da incrustação Uma das razões da formação de incrustação ser predominante em permutadores de calor com baixo fluxo é que a velocidade reduzida da água permite um tempo maior de contato entre os microcristais e a água 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.

<u>Poluentes Atmosféricos</u>: Os poluentes atmosféricos poderão contaminar a água na torre de refrigeração, onde ela entra em íntimo contato com o ar. A absorção de poluentes atmosféricos poderá tornar a água de um sistema mais agressiva ou incrustante e muitas vezes, em águas com tratamento satisfatório, interferir no mecanismo de proteção contra corrosão e incrustação, pela inativação dos inibidores utilizados no tratamento [2].

#### 2.1.3 TORRES DE RESFRIAMENTO

As torres de resfriamento são equipamentos utilizados para o resfriamento de água industrial, como aquela proveniente de condensadores de usinas de geração de potência, ou de instalações de refrigeração, trocadores de calor etc. A água aquecida é gotejada na parte superior da torre e desce lentamente através de "enchimentos" de diferentes tipos, em contracorrente (ou em corrente cruzada) com uma corrente de ar frio (normalmente à temperatura ambiente). No contato direto das correntes de água e ar ocorre a evaporação da água, principal fenômeno que produz seu resfriamento.

Uma torre de resfriamento é essencialmente uma coluna de transferência de massa e calor, projetada de forma a permitir uma grande área de contato entre as duas correntes. Isto é obtido mediante a aspersão da água líquida na parte superior e do "enchimento" ou recheio da torre, normalmente colméias de material plástico que aumentam o tempo de permanência da água no seu interior e a superfície de contato água - ar.

Neste tipo de sistemas, a água de resfriamento é aquecida nos trocadores de calor do processo e retorna para a parte superior da Torre de Resfriamento. Ao cair através do enchimento da torre, a água é dividida em pequenas gotas.

A queda das gotas ocorre em contracorrente ou em corrente cruzada com o fluxo de ar, que pode ser induzido (por ventiladores localizados no topo das torres), ou forçado (ventiladores na base). Quando em contato com o ar, um fluxo espontâneo de calor (calor sensível) passa desta para o ar frio. O calor predominante na água (calor latente) é transferido por evaporação, e como conseqüência, ocorre uma queda em sua temperatura. A água resfriada chega então, à bacia de água fria, de onde é novamente bombeada para os trocadores de calor.

#### 2.1.3.1 TIPOS DE TORRES DE RESFRIAMENTO

Há dois modos principais para se caracterizar uma torre de resfriamento, conforme o tipo de tiragem ou conforme as direções dos fluxos de ar e água [14].

Conforme o tipo de tiragem:

- tiragem natural;
- tiragem mecânica, que pode ser induzida ou forçada.

Conforme as direções dos fluxos de ar e água:

- contra corrente;
- correntes cruzadas.

**Nota**: Nas torres de tiragem natural, a movimentação do ar é proporcionada pela diferença das densidades do ar úmido no interior da torre e do ar ambiente.

As figuras 2.4 e 2.5 mostram esquematicamente uma torre de contra corrente e outra de correntes cruzadas.



FIGURA 2.4 – ARRANJO GERAL DE UMA TORRE DE RESFRIAMENTO DE FLUXO EM CONTRA CORRENTE [14]



FIGURA 2.5 – ARRANJO GERAL DE UMA TORRE DE RESFRIAMENTO DE FLUXO CRUZADO DE CORRENTES [14]

A figura 2.6 mostra os fluxos em uma torre de contra corrente. Em instalações de maior porte, a torre é dividida em células independentes, cada uma com seu ventilador, permitindo maior flexibilidade operacional. Os distribuidores de água quente ficam um pouco acima do enchimento e dos eliminadores de gotas, ocupando toda a área transversal da torre. Entre os distribuidores e a plataforma onde estão os ventiladores existe um espaço vazio, denominado câmara de *plenum*. A principal finalidade deste espaço vazio é eqüalizar a pressão de sucção dos ventiladores por toda a área do enchimento, garantindo um fluxo de ar uniforme na torre. A água é coletada e acumulada na bacia de água fria, na base da torre, de onde é bombeada para os pontos de utilização. O retorno da água quente é feito através de tubo (com flange). As laterais da torre são fechadas, desde a plataforma dos ventiladores até uma altura imediatamente abaixo do enchimento. A partir daí, até a borda da bacia de água fria, a torre é aberta nas laterais, para a entrada de ar. Em ambos os lados, ao longo da borda da bacia, podem ser vistos os coletores de respingos, para minimizar as perdas de água [14].



FIGURA 2.6 – FLUXOS NO INTERIOR DE UMA TORRE DE CONTRA CORRENTE [14]

Abaixo, nas figuras 2.7 e 2.8, são mostradas torres típicas de fluxos em contracorrente e em correntes cruzadas, respectivamente.

FIGURA 2.7 – TORRE DE FLUXO EM CONTRACORRENTE [14]



FIGURA 2.8 – TORRE DE FLUXO DE CORRENTES CRUZADAS [14]

#### 2.1.3.2 REPOSIÇÃO EM TORRES DE RESFRIAMENTO

A água utilizada na reposição em torres de resfriamento normalmente é uma água proveniente do processo de clarificação, com redução, a níveis aceitáveis, dos sólidos suspensos da água bruta obtida na fonte.

Pode-se definir clarificação como sendo a remoção da matéria finamente dividida e em suspensão em uma determinada água. Quando necessária, é o primeiro passo a ser dado nos tratamentos convencionais de água. Parte da matéria insolúvel na água sedimenta com relativa facilidade, porém a matéria mais finamente dividida é mantida em suspensão. Essas são mantidas em suspensão, pelo fato de possuírem cargas elétricas negativas que se repelem. Para se efetuar a clarificação de uma água é imprescindível a neutralização das cargas negativas da matéria em suspensão e a aglutinação dessas partículas para que se tornem maiores e mais pesadas e possam sedimentar-se.

A coagulação é a primeira etapa no processo da clarificação, que é referente à reação dos coagulantes com a alcalinidade natural ou adicionada. Os tipos mais comuns de coagulantes utilizados em estações de tratamento de água são: sulfato de alumínio, sulfato ferroso e sulfato férrico. Estes coagulantes reagem com a alcalinidade natural presente na água ou adicionada (quando necessária), formando, hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro. Os hidróxidos formados possuem cargas superficiais positivas.

A floculação é a segunda etapa do processo da clarificação, na qual o hidróxido formado pela reação entre o coagulante e a alcalinidade natural, ou adicionada, neutraliza a carga negativa dos colóides em suspensão, formando os flocos.

A sedimentação e a última etapa no processo da clarificação, onde os flocos formados ganham volume e peso, precipitam, deixando a água praticamente isenta de turbidez.

A água de reposição, clarificada, é utilizada para compensar a água perdida nos sistemas [11].

Fazendo-se um balanço material em um sistema de resfriamento, pode-se definir a seguinte equação, que define a água de reposição como

#### $\mathbf{R} = \mathbf{E} + \mathbf{A} + \mathbf{P}$

, onde  $\mathbf{R}$  = água de reposição;  $\mathbf{E}$  = evaporação;  $\mathbf{A}$  = arraste ou respingo;  $\mathbf{P}$  = Purga.

Em um sistema aberto sem recirculação, onde a água não é reaproveitada, ou seja, é captada, utilizada nas trocas térmicas nos processos, e rejeitada em seguida, não haverá evaporação nem arraste, pois não há retorno. Nesse caso, a equação acima se resumirá a:

#### $\mathbf{R} = \mathbf{P}$

O mesmo vale para sistemas fechados, já que, nestes casos, não há, teoricamente, perdas de água por evaporação e arraste. Então a equação também se resumirá a:

#### $\mathbf{R} = \mathbf{P}$

Já em sistemas abertos com recirculação, que tem como objetivo maior, economizar água, todas os termos da equação são considerados. Nestes sistemas, todo o calor absorvido pela água nas trocas térmicas (latente e sensível) é dissipado nas torres de resfriamento.

Segundo Dantas [11], "o valor do calor latente nas torres de resfriamento representa 75 a 90% do calor perdido, e o calor sensível, a diferença".

Dentre as perdas existentes neste tipo de sistema, uma grande parte é por evaporação, e outra, pequena, é por arraste de água pelo vapor e pelo fluxo de ar.

As perdas por respingos nas torres por tiragem mecânica são da ordem de 0,2 a 0,3% sobre a vazão de recirculação. Nas torres modernas, este número decresce para 0,05% da vazão A taxa de evaporação é de cerca 0,85 a 1,25% da vazão de recirculação para cada 5,5°C de diferencial de temperatura.

As perdas por evaporação em um sistema aberto com recirculação dependem do diferencial de temperatura, da vazão de recirculação, da umidade relativa do ar e a chamada temperatura de "*Aproach*", que é definida como o grau de aproximação entre a temperatura da água e a temperatura de bulbo úmido, que representa o conteúdo do calor no ar atmosférico. São calculadas pela seguinte fórmula:

### % E = $0.185 \times \Delta t \times vazão (m^3/h)$ 100

Em sistemas abertos com recirculação, ocorre a concentração de sais dissolvidos na água circulante devido às perdas supracitadas. Em decorrência da presença desses sais, corrosivos e incrustantes, há um valor limite de concentração destes sais, que são controlados através das purgas programadas, podendo ser elas, contínuas ou intermitentes.

Na equação do balanço material, R = E + A + P, pode-se fazê-lo agora em relação à

concentração salina. Dessa forma, teremos:

$$\mathbf{R_{cr}} = \mathbf{E_{ce}} + \mathbf{A_{ca}} + \mathbf{P_{cp}}$$

Sendo a concentração salina no vapor teoricamente nula, ce = 0, e as concentrações no arraste e na purga iguais, ca = cp = cs, pode-se simplificar a equação acima. Então, tem-se:

$$\mathbf{R}_{cr} = (\mathbf{A} + \mathbf{P})_{cs}$$

Quando a quantidade de sólidos dissolvidos que entram pela água de reposição é igual à quantidade removida pelo arraste e pela purga, ou seja, o sistema entrou em equilíbrio nas concentrações salinas desejadas, tem-se uma relação de concentrações cs/ca, que define o que se convencionou chamar "ciclo de concentração" que significa o número de vezes em que a água de reposição se concentrou no sistema. Como afirmado acima, o ciclo de concentração pode ser controlado através das purgas.

#### 2.2 CORROSÃO

O termo corrosão tem origem no latim "*corrodere*" que significa destruir gradativamente. De acordo com Gentil [2], a corrosão pode ser definida como "a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio em que interage aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão está relacionada com a oxidação de um metal para a formação de um composto mais estável termodinamicamente nas condições a que está submetido. A deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais". Quando de natureza eletroquímica, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza **anódica** e outra **catódica**. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução.

Segundo Fontana [15], a corrosão pode ser classificada como corrosão seca (mecanismo químico) ou aquosa (mecanismo eletroquímico). A corrosão seca ocorre na ausência da fase liquida ou acima do ponto de orvalho do ambiente. Vapores e gases são usualmente os agentes deste tipo de corrosão. Corrosão seca é mais freqüentemente associada com alta temperatura como, por exemplo, aço atacado por gases de fornos. A corrosão aquosa ocorre na presença da fase líquida, que pode ser a água ou não, e é neste mecanismo que grande parte da corrosão ocorre. A presença de pequenas quantidades de umidade pode levar a ocorrer corrosão.

#### 2.2.1 MECANISMO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO

A corrosão em aço carbono, quando em contato com água de resfriamento, é um fenômeno eletroquímico, onde a não uniformidade (a nível microscópico) da superfície do material dá origem ao aparecimento de uma grande quantidade de pequenos pontos, com diferentes potenciais eletroquímicos.

Um exemplo de mecanismo da corrosão em sistema de resfriamento é mostrado abaixo na figura 2.9:



FIGURA 2.9: MECANISMO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO AQUOSO [5]

No anodo, o ferro metálico cede dois elétrons para o catodo (região da superfície vizinha) pela diferença de potencial, viabilizando a solubilização do ferro, e o surgimento de microcélulas eletroquímicas, onde ocorrem as seguintes reações:

```
Anodo Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-1}
Catodo \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-1} \rightarrow 2OH^{-1}
```

Conforme se depreende da reação acima, ela ocorre em meio neutro ou levemente alcalino e bastante aerado (condições típicas da água de resfriamento) outras possibilidades de reações catódicas também existem.

Outra conseqüência das reações eletroquímicas, além da corrosão do metal, é a formação dos depósitos de produtos de corrosão, o que é descrito pelas seguintes equações:

$$\begin{split} \text{Fe} + 2\text{OH}^- &\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \ ; \\ 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \\ 2\text{Fe}(\text{OH})_3 &\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O} \ (\text{depósito de cor marrom}) \end{split}$$
### 2.2.2 FORMAS DE CORROSÃO

As formas segundo as quais a corrosão pode manifestar-se são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída, sendo as principais (figura 2.10) [11,2]:

• <u>Uniforme</u>: quando a corrosão se processa em toda a extensão da superfície atacada, ocorrendo perda uniforme de espessura. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras, como resultado do ataque;

• <u>Por placas</u>: quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam película inicialmente protetora, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem a aderência, expondo o metal a novo ataque;

• <u>Alveolar</u>: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro. É freqüente em metais formadores de películas protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial;

• <u>Puntiforme (pite)</u>: quando o desgaste se dá de forma muito localizado e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é freqüente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa. Exemplo comum é representado pelos aços inoxidáveis austeníticos em meios que contêm cloretos;

 <u>Intergranular ou intercristalina</u>: quando o ataque se manifesta entre os grãos da rede cristalina, como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos sensitizados, expostos a meios corrosivos;

• <u>Transgranular ou transcristalina</u>: quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do material, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos. Pode ocorrer comprometimento das características mecânicas dos materiais metálicos, podendo causar fraturas quando solicitados por esforços mecânicos, tendo-se, então, a corrosão por tensão fraturante.



FIGURA 2.10: FORMAS DE CORROSÃO [2]

## 2.2.3 VELOCIDADE DE CORROSÃO

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma determinada área, durante certo tempo, ou seja, pela taxa de corrosão. A taxa de corrosão pode ser representada pela massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo.

A massa deteriorada pode ser calculada pela equação de Faraday:

## **m = e.i.t**, onde:

m = massa desgastada, em g;

*e* = equivalente eletroquímico do metal;

i = corrente de corrosão, em A;

t = tempo em que se observou o processo, em s.

A corrente i de corrosão é, portanto, um fator fundamental na maior ou menor intensidade do processo corrosivo, e o seu valor pode ser variável ao longo deste processo. A corrente de corrosão depende fundamentalmente de dois fatores [16]:

- Diferença de potencial das pilhas (entre as áreas anódicas e catódicas);
- Resistência de contato dos eletrodos das pilhas (das áreas anódicas e catódicas).
- A diferença de potencial pode ser influenciada pela resistividade do eletrólito, pela

superfície de contato das áreas anódicas e catódicas e também pelos fenômenos de polarização e de passivação.

Outros fatores de influência na velocidade da corrosão são [16]:

• <u>Aeração do meio corrosivo</u>: a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo da taxa de oxigênio dissolvido (oxigênio funciona como controlador do processo corrosivo). Isto ocorre por ser o oxigênio um elemento despolarizante e que desloca a curva de polarização catódica no sentido de maior corrente de corrosão.

• <u>pH do eletrólito</u>: a taxa de corrosão normalmente aumenta com a diminuição do pH.

• <u>Temperatura</u>: o aumento da temperatura acelera, geralmente, as reações químicas. Da mesma forma também em corrosão as taxas de desgaste aumentam com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura diminui-se a resistividade do eletrólito e, comumente como conseqüencia, tem-se o aumento da velocidade de corrosão.

• <u>Efeito de Sais Dissolvidos</u>: os sais podem acelerar (ação despolarizante, aumento da condutividade) ou retardar (precipitação de produtos de corrosão, ação inibidora ou passivadora) a velocidade de corrosão.

## 2.2.4 CORROSÃO EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO

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

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

Em águas industriais, deve-se considerar a possibilidade da ação combinada de solicitações mecânicas e meios corrosivos. Nesses casos, os materiais metálicos em contato com líquidos em movimentos podem apresentar corrosão acelerada pela ação conjunta de fatores químicos e mecânicos como erosão, turbulência e cavitação. As impurezas podem ocasionar deterioração dos equipamentos e tubulações, nas quais há circulação de água [2].

Entre os principais tipos de corrosão encontrados em sistemas de resfriamento aberto com recirculação, pode-se destacar [11]:

## 2.2.4.1 AERAÇÃO DIFERENCIAL - SOB DEPÓSITOS

As pilhas são formadas sob depósitos porosos (biofilme ou material inorgânico). Nelas, a parte mais aerada é o catodo e as partes menos aeradas, que se encontram sob os depósitos, são os anodos, onde se inicia o processo corrosivo. Os produtos de corrosão oriundos do anodo se avolumam sob o depósito inicial, formando tubérculos. O principal agente causador destas pilhas é a deposição da matéria orgânica na superfície metálica, na forma de biofilme. Além do biofilme, a poeira do meio ambiente, os sólidos em suspensão na água de alimentação e a lama de fosfato de cálcio são também os causadores deste tipo de corrosão. Após formada, o seu crescimento independe das concentrações de inibidores de corrosão, existentes na água de refrigeração, o que evidencia a gravidade da sua presença, para os metais dos sistemas. Estas pilhas representam mais de 70% da corrosão encontrada em sistemas de água de refrigeração [11].

Assim como a corrosão em frestas, a corrosão sob depósito apresenta o mecanismo de oxidação formação de região anódica, de baixa aeração, sob o depósito. A corrosão em frestas, também conhecida como "por célula oclusa", segue o seguinte mecanismo, de acordo com Fontana [15]:

Inicialmente ocorre um processo uniforme de oxidação do metal por toda a superfície, inclusive o interior da fresta. A conservação de carga é mantida tanto no metal quanto na solução. Todo elétron produzido durante a formação de um íon metálico é imediatamente consumido pela reação de redução do oxigênio. Também um íon hidroxila é produzido para cada íon metálico em solução.

# $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$ $O_{2} + 2 H_{2}O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$

Com a diminuição da concentração de oxigênio no interior da fresta, devido a seu consumo e não renovação, inicia-se um desequilíbrio entre a quantidade de cargas positivas (íons metálicos, M+) e cargas negativas (íons hidroxilas, OH<sup>-</sup>). Entretanto, a reação de oxidação do metal no interior da fresta prossegue já que existe oxigênio disponível na solução externa à fresta.

Com o desequilíbrio de cargas, os íons cloreto, por apresentarem maior mobilidade que os íons hidroxila (ou maior taxa de difusão), migram preferencialmente para o interior da fresta restaurando o equilíbrio das cargas. Com o aumento da concentração de íons cloreto no interior da fresta, aumenta também a concentração de cloreto metálico. Este cloreto metálico reage com a água dissociando-se em hidróxido insolúvel do metal e ácido clorídrico livre, conforme equação abaixo:

$$M^+Cl^- + H_2 O \rightarrow MOH \downarrow +H^+Cl^-$$

O menor valor de pH ocasiona uma aceleração da corrosão por pite nessa região. A figura 2.11 ilustra a corrosão em frestas.



FIGURA 2.11: MECANISMO DA CORROSÃO EM FRESTAS [15]

## 2.2.4.2 PILHAS GALVÂNICAS

Decorrem da junção de metais com potenciais diferentes, nos equipamentos utilizados nestes sistemas. As pilhas, com maior diferença de potencial, mais encontrada nestes equipamentos são cobre-ferro, onde o primeiro é o catodo e o segundo, o anodo. O metal atacado será o ferro, com maior tendência a sofrer corrosão e a maior profundidade do ataque é na junção com o cobre. Essas pilhas são facilmente controladas por muitos inibidores de corrosão, principalmente, quando associados aos azóis [11].

## 2.2.4.3 CORROSÃO ÁCIDA

Decorre da utilização de água de alimentação com pH menor que 6 ou absorção pela água, na torre, de gases ácidos como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, normalmente, provenientes de chaminés e caldeiras.

A corrosão ácida se apresenta generalizada ou uniforme na superfície do aço carbono e na forma localizada na superfície do cobre e suas ligas, onde pequenos alvéolos aparecem com diâmetro superior à sua profundidade [11].

## 2.2.4.4. CORROSÃO PELOS CLORETOS

A presença de íons cloreto nas águas de refrigeração, dependendo de suas concentrações, interfere nas áreas anódicas, onde se forma um óxido de ferro protetor,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protetor, e nas áreas catódicas, onde se formam as camadas aderentes e contínuas dos inibidores, associadas ao cálcio e zinco. Em ambas as áreas os íons cloreto podem romper os filmes protetores com o

aparecimento de pites.

O uso de inibidores misturados, anódicos e catódicos oferece maior resistência a este tipo de corrosão.

A corrosão pelos cloretos é acelerada em meio ácido, nos metais aço carbono, aço inox 304, cobre e suas ligas etc. [11], conforme mencionado anteriormente no item 2.2.4.1.

## 2.2.4.5 CORROSÃO PELO GÁS SULFÍDRICO

O gás sulfídrico poderá estar presente no meio ambiente e na torre, ele é absorvido pela água, passando a ácido sulfídrico.

Este ácido é extremamente reativo, atacando todos os metais utilizados em sistemas de refrigeração, com a formação de seus sulfetos metálicos. No caso do aço carbono, o sulfeto de ferro formado nucleia na forma de grãos ou agulhas de cor negra.

O cobre, os aços inoxidáveis, o zinco metálico ou ionizado utilizado como inibidor, também são atacados e no último caso, precipitado na solução.

Sua presença na água de refrigeração é sanada por uma cloração contínua, onde se formam cloretos e enxofre [11].

$$H_2S + HClO \rightarrow Cl^- + H^+ + S^{2-} + H_2O$$

## 2.2.4.6 CORROSÃO PELA AMÔNIA

Amônia, em meio aerado, ataca o cobre e suas ligas, formando o complexo azul de fórmula  $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ [11].

## 2.2.4.7 CORROSÃO POR TENSÃO FRATURANTE

Este tipo de corrosão se refere ao aparecimento de trincas, causadas pela presença simultânea de esforço de tração e de um meio corrosivo específico ao metal fraturado.

Na formação da trinca, há um período de indução, no qual a trinca nucleia a níveis microscópicos. Após a nucleação, a trinca propaga-se de maneira ramificada transcristalina ou intercristalina. O metal, ou liga, na maior parte da sua superfície, permanece inatacado.

Os dois casos mais comuns de corrosão por tensão fraturante são: aços inoxidáveis, na presença de cloretos e cobre, e suas ligas, na presença de amônia [11].

## 2.2.4.8 DEZINCIFICAÇÃO

Ocorre no latão, família de ligas de cobre e zinco, com composição próxima de 70% de cobre e 30% de zinco. Quando o zinco é atacado, o problema é percebido a olho nu, devido ao aparecimento de manchas avermelhadas do cobre poroso, em contraste ao amarelo do metal.

Meio corrosivo para a dezincificação (água ácida com alto teor de CO<sub>2</sub>, águas alcalinas, águas salobras e temperaturas elevadas) [11].

A remoção do zinco origina uma superfície porosa com uma fina camada de cobre e óxido de cobre [2].

## 2.2.5 POLARIZAÇÃO

Denomina-se polarização, ou sobretensão, a variação do potencial de um eletrodo, como resultado de diferentes processos, como por exemplo, passagem de corrente elétrica, variação de concentração ou variação de resistência ôhmica.

Uma conceituação bem simples, porém completa, é apresentada por Callister [17], na qual "O deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu valor em condições de equilíbrio é chamado de polarização, e a magnitude desse deslocamento é a sobrevoltagem [...] A sobrevoltagem é expressa em termos de mais ou menos volts em relação ao potencial de equilíbrio" [17].

De acordo com Gentil [2], "Quando dois metais diferentes são ligados e imersos em um eletrólito, estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Fechando-se o circuito externo, observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. Tem-se o que se chama polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no anodo e polarização catódica no catodo". Ainda de acordo com este autor, as causas da polarização são as mais diversas. Além do contato entre pares galvânicos, pode-se dar por diferença de temperatura, de concentração iônica, diferença de aeração, pela presença de fonte externa de corrente, entre outras.

Os tipos de polarização do eletrodo são [18]:

**2.2.5.1 CONCENTRAÇÃO:** o deslocamento do íon do eletrodo para o eletrólito ocorre por processo de difusão. Pode ser observado que, aumentando-se a densidade de corrente, a remoção dos íons metálicos não aumenta proporcionalmente, em vez disso, a concentração dos íons metálicos no eletrólito muito próximo ao anodo aumenta. Esse aumento na concentração de cátions exerce certa influência sobre o potencial do eletrodo. Como conseqüência, um aumento posterior na velocidade de dissolução do metal torna-se difícil e requer um aumento desproporcional na sobretensão anódica.

A polarização, portanto, resulta do aumento de concentração de íons do metal em torno da área anódica (diminuição do potencial) e a rarefação de íons no entorno da área catódica. Este tipo de polarização ocorre, freqüentemente, em eletrólitos parados ou com pouco movimento. Caso o eletrólito possua movimento, ambas as situações não devem acontecer [16].

**2.2.5.2 ATIVAÇÃO**: causada pela energia de ativação requerida para o reagente (átomo de metal no retículo, no caso das reações de dissolução, e íons de metal na solução, no caso das reações de deposição ou descarregamento), vencer a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto.

Os casos mais importantes no estudo da corrosão são aqueles em que há liberação de  $H_2$ no entorno do catodo ou do  $O_2$  no entorno do anodo.

A polarização por ativação  $(\eta_A)$  é característica também da deposição de íons metálicos ou dissolução. Ela aumenta com a densidade de corrente "i" (velocidades de dissolução ou de descarregamento por unidade de área do eletrodo), de acordo com a equação de Tafel,

## $\eta_A = \beta \log i/i0$

, onde  $\beta$  e i0 (densidade da corrente de troca no equilíbrio) são constantes para um dado metal e meio.

**2.2.5.3 ÖHMICA:** a resistência de um eletrólito, através da qual a corrente iônica passa, contribui para a sobretensão. A polarização por resistência (ôhmica)  $\eta_R$  é dada por  $\eta_R = \mathbf{i} \times \mathbf{R}$ , **OR** é a resistência do eletrólito no caminho percorrido pela corrente.

Pode ser também definida como a conseqüência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo, a qual diminui o fluxo de elétrons para a interface, onde se dão as reações com o meio.

Esta película é formada pela precipitação de produtos (principalmente carbonatos e hidróxidos) que se tornam insolúveis com a elevação do pH, formando este revestimento natural sobre as áreas catódicas, principalmente carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio [16].

### 2.2.6 PASSIVAÇÃO

Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante.

Os metais e ligas metálicas que se passivam são os formadores de películas protetoras. A maioria dos metais e ligas passiva-se na presença de meios básicos, com exceção, por exemplo, dos metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

A figura 2.12 [17] apresenta uma curva de um metal que sofre passivação. Na região **ativa**, o comportamento da curva é linear. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui subitamente para um valor muito baixo que permanece independentemente da variação do potencial. Esta região é denominada de região **passiva**. Finalmente, para altos valores de potencial, a densidade de corrente novamente aumenta de forma súbita caracterizando uma

região denominada de **transpassiva** [1], onde podem surgir regiões com corrosão localizada (pites) [2].

De acordo com Fontana [15], metais que possuem transição ativo-passivo se tornam passivos ou muito resistentes à corrosão em meios moderados a fortemente oxidantes. Sob condições extremamente oxidantes, estes materiais perdem suas propriedades de resistência à corrosão. Estas características têm sido sucessivamente usadas no desenvolvimento de novos métodos de prevenção à corrosão.



Log i

FIGURA 2.12: TAXAS DE CORROSÃO DE UM METAL PASSIVÁVEL [17]

## 2.3 TRATAMENTO DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO

## 2.3.1 INIBIDORES DE CORROSÃO

Há três maneiras distintas de se evitar corrosão em sistemas de refrigeração com recirculação:

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

Em relação aos inibidores, são substâncias que, quando dosadas em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão.

De acordo com Gentil [2], para que a utilização dos inibidores seja satisfatória, devem-se considerar, fundamentalmente:

• As causas da corrosão no sistema, a fim de identificar os problemas que podem ser solucionados com o emprego de inibidores;

• O custo de sua utilização para verificar se excede ou não o custo das perdas originadas pelo processo corrosivo.

 As propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem usados, a fim de verificar a sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados.

 As condições adequadas de adição e controle para evitar possíveis inconvenientes como:

- Formação de espuma em função de agitação do meio;

 Formação de grande espessura de depósito de fosfatos, silicatos ou carbonatos podendo dificultar as trocas térmicas;

 Efeitos tóxicos principalmente em equipamentos de processamento de alimentos e em abastecimento de água potável;

- Ação poluente se não for feito prévio tratamento dos despejos;

- Perda de inibidores devido a uma deficiente solubilidade no meio corrosivo;

- Reações entre os inibidores e possíveis contaminantes do meio corrosivo com a formação de produtos insolúveis ou a redução de inibidores oxidantes, anulando a sua ação.

O desempenho e eficiência dos inibidores de corrosão, bem como a ocorrência de processos corrosivos no geral, estão relacionados à qualidade físico-química da água de resfriamento. Basicamente, os fatores que mais influenciam são: pH, condutividade elétrica da água, cloro residual ou outro biocida oxidante, temperatura e velocidade da água. Além disso, alguns compostos usados também no tratamento de água podem comprometer a eficiência dos inibidores de corrosão, tais como biocidas oxidantes fortes, substâncias fortemente catiônicas (quaternários de amônio, polímeros), entre outros [2].

**Influência do pH**: quando se utiliza polifosfatos e zinco como Inibidores de corrosão, para materiais de aço carbono em pH abaixo de 6,0 implica numa aceleração do processo corrosivo, o qual permanece relativamente estável na faixa de 6,0 a 8,0, voltando a crescer acima de 9,0 pela formação de depósitos e incrustações sobre a superfície metálica.

Influencia da Condutividade: o aumento da condutividade, acima de 1000  $\mu$ S/cm<sup>2</sup>, leva a um incremento do processo corrosivo, sendo que os principais contribuintes para o aumento da condutividade são cloretos e sulfatos.

Influência do Cloro Residual: o hipoclorito de sódio ou o cloro gasoso são normalmente dosados na Água de Resfriamento para controlar o crescimento de microorganismos. Quando a dosagem não é bem controlada, a concentração de cloro residual pode atingir valores elevados e provocar corrosão.

Influência da Temperatura da água: para materiais de aço carbono, sem inibidores de corrosão, a relação é direta, já com o uso de inibidores a base de polifosfatos e zinco, até aproximadamente 70°C não se observa uma influencia acentuada, a partir disto, observa-se uma

degradação do tratamento, pela aceleração da reação de reversão dos polifosfatos a ortofosfato com conseqüente incremento na taxa de deposição localizada.

Influencia da Velocidade da Água: em Sistemas de Resfriamento, a taxa de corrosão é elevada proporcionalmente à elevação da taxa de suprimento de oxigênio dissolvido junto à superfície metálica, o que ocorre na medida em que se eleva a velocidade da água.

Em contrapartida, quando se utiliza inibidor, a queda na taxa de corrosão se verifica à medida que aumenta o contato do inibidor com esta mesma superfície, o que também ocorre com a elevação da velocidade da água.

Os inibidores de corrosão utilizados em sistemas de resfriamento podem ser classificados como anódicos, catódicos e mistos [12]:

### 2.3.1.1 INIBIDORES ANÓDICOS

Atuam reprimindo reações anódicas. Eles retardam ou impedem a reação do anodo. Estes inibidores atuam essencialmente nas áreas anódicas do metal, onde há fuga de elétrons e formação de íons com estados de oxidação superiores (tais como o Fe<sup>2+</sup>). Os inibidores anódicos funcionam basicamente de duas formas:

 A) reagem com os íons metálicos produzidos no anodo e formam um filme de óxidos combinados, isolando o metal base e impedindo o prosseguimento das reações anódicas;

B) formam um filme adsorvido sobre a superfície anódica, impedindo o fluxo de íons e elétrons nessa região, além de isolá-la do contato direto com o ambiente, ocasionando a polarização anódica [12].

Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos são inibidores anódicos porque reagem com os íons metálicos M<sup>n+</sup> produzidos no anodo, formando produtos insolúveis que têm ação protetora. Esses produtos são quase sempre hidróxidos, resultando o íon OH<sup>-</sup> da hidrólise dos inibidores citados [2].

Exemplo: carbonato:

## $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{M}^{n+} + \text{nOH}^- \rightarrow \text{M}(\text{OH})_n$

Tendo em vista a forma como atuam, estes inibidores necessitam entrar em contato com a superfície do metal para que sejam efetivos. Assim, em locais onde existem depósitos ou incrustações, estes inibidores não funcionam adequadamente e pode haver corrosão acelerada nos locais não protegidos.

 Os principais inibidores de corrosão anódicos são: cromatos, ortofosfatos, molibdatos, tungstatos, nitritos, lignosulfonados e taninos, polímeros e silicatos

### 2.3.1.2 INIBIDORES CATÓDICOS

Estes inibidores agem preferencialmente, porém não obrigatoriamente, nas zonas catódicas dos processos corrosivos. O mecanismo de ação também se baseia na formação de barreiras e filmes protetores, que restringem o fluxo (difusão) de íons hidrogênio, hidroxilas e oxigênio para as superfícies catódicas que completam as reações de corrosão [12].

Sais de zinco, de magnésio e de níquel são usados como inibidores catódicos, pois os íons  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  formam, com o OH, na área catódica, os respectivos hidróxidos insolúveis  $Zn(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  e Ni(OH)<sub>2</sub>, cessando o processo corrosivo.

Os principais inibidores catódicos usados em sistemas de resfriamento são [12]:

 <u>Polifosfatos</u>: Apresentam boa inibição de corrosão quando íons de metais bivalentes estiverem presentes na água, tais como cálcio. Além da inibição da corrosão, os polifosfatos também atuam como inibidores de incrustação. Seu uso combinado com zinco apresenta resultados superiores ao uso isolado do polifosfato, principalmente em águas com concentrações baixas de cálcio. A mistura, quando bem aplicada, protege adequadamente aço, ferro, cobre e suas ligas. A taxa de reversão de polifosfatos não deverá exceder os 40% do polifosfato total, a fim de evitar deposições não programadas.



FIGURA 2.13: FORMAS MOLECULARES BÁSICAS DOS POLIFOSFATOS [12]

• <u>Zinco:</u> São usualmente empregados em combinações com outros inibidores de corrosão (polifosfatos, fosfonatos, etc.), pois seu uso isolado tem se mostrado pouco eficiente. Apresenta dois mecanismos propostos de ação: A) Formação, no catodo, de um filme insolúvel de hidróxido de zinco –  $Zn(OH)_2$  – devido à disponibilidade de íons hidroxila nessa região; B) Formação de filme de ortofosfato de zinco –  $Zn_3(PO_4)_2$  – ou um complexo de fosfonato/ zinco quando associado a um polifosfato ou fosfonato, respectivamente. O efeito sinérgico da associação do zinco com o fosfato pode ser visto na figura 2.14. Um inconveniente do uso de

zinco em sistemas de resfriamento é a sua precipitação quando o pH do meio ultrapassa 8,2, podendo inclusive tomar parte em incrustações.



FIGURA 2.14: EFEITO PROMOVIDO NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO DE POLIFOSFATO E O MESMO QUANDO ASSOCIADO COM ZINCO [5]

• <u>Carbonato de Cálcio</u>: Quando devidamente controlado, um fino depósito de carbonato de cálcio pode agir como inibidor de corrosão, principalmente em águas contendo quantidade razoável de dureza cálcica. No entanto, deve-se atentar para o não desenvolvimento de incrustações que podem causar maiores problemas, sendo de fundamental importância o uso de dispersantes eficientes.

Os inibidores catódicos são considerados mais seguros que os anódicos, mesmo em concentrações menores, pois agem fazendo uma polarização catódica, e como o metal, no catodo, não entra em solução mesmo não estando totalmente coberto, não haverá corrosão localizada acentuada nestas áreas.

De acordo com o Kurita [5], o filme formado por sais de fosfato é do tipo precipitado, ou seja, o inibidor atuante reage com íons presentes na água, gerando sais insolúveis que se precipitam sobre a superfície metálica. Este filme protetor é relativamente poroso e espesso, possuindo uma aderência não muito intensa. Isto implica em dizer que o filme está sujeito a quebras provocadas por efeitos mecânicos, por exemplo.

A utilização de zinco, entretanto, tem a função de aumentar a densidade do filme formado, ou seja, diminuir sua porosidade, uma vez que se trata de um metal pesado.

Por outro lado, também é sabido que os sais de fosfato em meio aquoso se hidrolisam, dando origem a ortofosfato, que por sua vez também reage com cálcio e zinco presentes na água formando, da mesma forma, sais insolúveis que se depositam sobre o metal. No entanto, os sais de ortofosfato têm uma maior tendência à deposição que os sais de polifosfato. Então, se a taxa de reversão for elevada, o sistema pode apresentar problemas de deposição excessiva, ou seja, filmes muito espessos e que venham a implicar em diminuição de troca térmica dos equipamentos.

Apesar dos problemas de deposição, o ortofosfato possui excelente propriedade de aumentar, assim como o zinco, a densidade do filme formado, proporcionando a este uma maior resistência e, se sua deposição for corretamente controlada, uma menor espessura.

<u>Inibidores específicos ao cobre</u>: determinados produtos orgânicos da classe dos azóis (Benzotiazol, Tolitriazol, Mercaptobenzotiazol etc. mostrados abaixo na figura 2.15 têm elevada afinidade para íons cobre em solução na água de refrigeração, redepositando-os nas superfícies de cobre e suas ligas, como uma barreira altamente protetora. Em decorrência disso, a diferença de potencial existente entre cobre e ferro se anula e as concentrações de inibidores utilizadas para protegê-los, poderão ser reduzidas drasticamente [11].



FIGURA 2.15: ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ALGUNS AZÓIS [12]

#### 2.3.2 INIBIDORES DE INCRUSTAÇÃO – DISPERSANTES

São polímeros aniônicos, co-polímeros (dois monômeros) ou ter-polímeros (três monômeros) que atuam de três maneiras [5]:

- Evitando a formação do núcleo cristalino;
- Evitando o crescimento do núcleo cristalino;
- Evitando o agrupamento dos núcleos.

Estes compostos possuem a propriedade de serem adsorvidos pela parede cristalina, mesmo quando presentes em pequenas concentrações. Este fenômeno distorce a estrutura do cristal e, como conseqüência, retarda o crescimento. Em função disto, o período de indução é aumentado, mesmo quando o grau de saturação da solução é elevado. Desta forma é que a formação do núcleo cristalino é evitada.

Os co-polímeros e os ter-polímeros, desenvolvidos mais recentemente que os poliacrilatos e polimetacrilatos (aniônicos), são mais eficazes inclusive para evitar a deposição de fosfatos e óxidos de ferro e zinco.

Na atuação como dispersante eles conferem ao núcleo cristalino formado cargas eletrostáticas, o que faz com que os mesmos se repilam evitando a aglomeração e sedimentação dos sólidos em suspensão na água (evitando então, a formação de depósitos).

### 2.3.3 BIOCIDAS

Um dos grandes problemas encontrados nos sistemas de resfriamento é o crescimento exagerado de microrganismos, principalmente algas, fungos e bactérias. Preventivamente, é desejável a utilização de água de boa qualidade para alimentação do sistema de resfriamento, preferencialmente clarificada, filtrada e clorada/esterilizada, o que minimiza a entrada de microrganismos no sistema. No entanto, uma vez instalados, o meio usualmente empregado para combatê-los é através do extermínio direto desses seres, o que normalmente é feito através de produtos químicos denominados biocidas. Estes, por sua vez, podem agir especificamente sobre alguma classe de microrganismo, sendo, então, denominados fungicidas, bactericidas ou algicidas, ou então possuem amplo espectro de ação, matando vários tipos de seres indistintamente. Uma prática comum em sistemas de resfriamento é o uso combinado e/ou alternado de dois ou mais princípios ativos, o que potencializa o efeito do biocida. Além disso, a alternância de princípios ativos minimiza as chances de desenvolvimento de resistência por parte dos microrganismos. Por se tratarem de agentes potencialmente poluidores, deve haver rigoroso critério na escolha do biocida e sua dosagem, de modo a evitar o descarte de água que poderá contaminar ou prejudicar o meio ambiente.

A escolha de um biocida deve se valer dos seguintes quesitos [6]:

- Seletividade aos microorganismos alvos;
- Baixa toxicidade para as outras formas de vida;
- Biodegradável;
- Não corrosivo;
- Eficiência compatível com matérias orgânicas e inorgânicas no sistema;
- Compatibilidade com outros aditivos;
- Custo compatível;
- Seguro a saúde manuseio e armazenagem;
- Respeitas limitações e restrições ambientais

Da mesma forma, a seleção dos biocidas deve-se dar da seguinte forma [6]:

- Através das características físico-químicas do processo industrial;
- Através do tipo e de concentração dos microorganismos alvos.

Os biocidas para águas de resfriamento podem ser classificados em dois grupos: oxidantes e não-oxidantes.

#### 2.3.3.1 BIOCIDAS OXIDANTES

Têm seu princípio de ação fundamentado na oxidação da matéria orgânica presente nos seres vivos, destruindo suas estruturas vitais e assim causando a morte dos mesmos. Pode-se dizer que os organismos são "queimados" pelo biocida.

O gás cloro (Cl<sub>2</sub>), hipoclorito de sódio ou cálcio (NaClO e Ca(ClO)<sub>2</sub>), o dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) e vários outros compostos derivados são freqüentemente empregados no tratamento de águas de resfriamento. Seus princípios de ação fundamentam-se na formação do <u>ácido</u> <u>hipocloroso</u> (HClO), que é o principal responsável pela ação oxidante do composto. As reações envolvidas neste processo estão relacionadas abaixo (tomamos como exemplo de partida o gás cloro):

## $Cl_2 + H_2O \leftrightarrows H^+ + Cl^- + HClO$

## $HCIO \leftrightarrows H^+ + CIO^-$

A dissociação dos compostos clorados para formação do ácido hipocloroso (ácido fraco, pka  $(30^{\circ}C) = 3,18 \times 10^{-8}$ ) é bastante dependente do pH, o que restringe os processos de cloração em águas a valores de pH abaixo de 8,5. Este fenômeno pode ser visualizado nas curvas da figura 2.16:



FIGURA 2.16: RELAÇÃO ENTRE (OCI<sup>-</sup>)/(HCIO) EM FUNÇÃO DO pH [5]

A soma das quantidades de ácido hipocloroso e íons hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) é denominada "Cloro Livre Disponível" ou "Cloro Residual Livre". Devido à sua reatividade, os compostos clorados oxidam vários componentes presentes na água além do material orgânico, tais como amônia, aminoácidos, proteínas, ferro, manganês, enxofre, cianetos etc. A quantidade de cloro necessária para reagir com todas estas espécies (incluindo o material orgânico) é chamada "Demanda de Cloro". Particularmente com a amônia, o cloro forma compostos denominados <u>cloraminas</u>, que também possuem ação biocida; o cloro presente nesta forma é então chamado "Cloro Residual Combinado". Finalmente, a soma do cloro combinado com o cloro livre resulta no "Cloro Total".

## 2.3.3.2 BIOCIDAS NÃO-OXIDANTES

Esta classe de biocidas, representada por inúmeros compostos químicos distintos, como os quaternários de amônio, aminas complexas e carbamatos, apresentam mecanismos de ação peculiares e específicos para o controle dos microrganismos. A tendência atual é utilizar produtos de ação relativamente rápida, eficientes na eliminação dos microrganismos de interesse, de baixa toxidez ao ser humano e demais animais e plantas superiores, que apresente elevada degradabilidade e, finalmente, de baixo impacto ambiental.

Os quaternários de amônio e as aminas complexas são compostos altamente catiônicos, que tendem a se adsorver nas superfícies (negativamente carregadas) das células dos microrganismos, afetando a permeabilidade celular e causando sua destruição.

Os carbamatos são compostos organossulfurosos, possuindo grupos ativos de carbono, enxofre e nitrogênio em certas configurações, os que lhes confere o poder biocida.

### 2.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

Para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão são realizados os chamados ensaios de corrosão.

Duas formas confiáveis de se avaliar a corrosão em um sistema de resfriamento, do tipo aberto com recirculação, são:

- Ensaios de perda de massa;
- Ensaios eletroquímicos.

As curvas de polarização permitem a obtenção de parâmetros importantes para a avaliação do desempenho dos diferentes materiais frente à corrosão. Por isso, é o principal ensaio eletroquímico para a análise da corrosividade de um eletrólito [2].

#### 2.4.1 PERDA DE MASSA

O método da perda de massa, valido para corrosão uniforme, é o mais simples e o mais utilizado dentre todos os existentes. Consiste na observação do comportamento de um corpo-deprova metálico em função do tempo, pela determinação da perda de massa por unidade de superfície. Os corpos-de-prova utilizados podem ser avaliados de duas formas: uma qualitativa, visual, onde se procura determinar a forma de corrosão presente no meio; e a segunda, de caráter quantitativo, permite a avaliação através da taxa de corrosão por medição da perda de massa. A maneira mais correta de medir a taxa de corrosão, por cupons, é através da utilização de cupons em linha. Sua localização é feita numa derivação, comumente chamada de árvore de corrosão [11]. As figuras 2.17 e 2.18 abaixo mostram uma derivação e o detalhe do suporte do cupom, respectivamente:



FIGURA 2.17: DERIVAÇÃO (ÁRVORE DE CORROSÃO) [11]



FIGURA 2.18: SUPORTE DO CUPOM [11]

A perda de massa,  $\Delta m$ , é a subtração, a partir da massa original, da massa medida após o ensaio (medição esta feita após limpeza dos corpos-de-prova expostos ao meio, conforme normas específicas [19]).

As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica. A avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável de equipamentos e instalações industriais. Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio da redução de espessura do material por unidades de tempo, em *mm/ano* ou em perda de massa por unidade de área, por unidade de

tempo, por exemplo, *mg/dm<sup>2</sup>/dia (mdd)*. Pode ser expressa ainda em milésimos de polegada por ano (*mpy*).

O cálculo das taxas de corrosão em mm/ano, quando se conhece a perda de massa pode ser dada pela seguinte expressão:

mm/ano = 
$$(3,65 \times \Delta m)/(A \times t \times \rho)$$
,

onde:

mm/ano = perda de espessura, em mm por ano;  $\Delta m$  = perda de massa, em mg; A = área exposta, em cm<sup>2</sup>; t == tempo de exposição, em dias; p= massa específica do material, em g/cm3.

Para conversão das taxas dadas em *mm/ano e mpy para mdd* usa-se as seguintes expressões:

## mdd = (mm/ano x $\rho$ )/0,0365

#### mdd = (mpy x $\rho$ )/1,44

Segundo Dantas [11], algumas observações importantes a respeito do procedimento devem ser tomadas:

 Não se deve simplesmente imergir os cupons na bacia da Torre de Resfriamento, pois poderia conduzir a resultados falsos, com valores elevados da taxa de corrosão, que nem sempre correspondem à realidade do sistema;

• A derivação (árvore) deverá ser instalada em local onde se possa medir a taxa de corrosão em pontos extremos da planta, isto é, na zona quente e na zona fria;

 Como a velocidade linear da água tem grande influência na taxa de corrosão, deve-se ajustá-la para valores o mais próximo aos dos permutadores da planta;

• O material dos cupons deve ter a mesma característica dos permutadores de calor do sistema.

De acordo com Gentil [2], algumas limitações deste método devem ser observadas:

 Os corpos-de-prova não devem ser utilizados em avaliações de mudanças bruscas de processos corrosivos, pois o tempo de exposição é um fator determinante do ensaio (o tempo de exposição normalmente utilizado em sistemas de resfriamento aberto com recirculação é de 28 dias);

• Corrosão localizada não deve ser determinada através de cupons, pois o valor da taxa de corrosão não representa o perigo que este tipo de corrosão pode causar ao sistema;

## 2.4.2 POLARIZAÇÃO

As modificações no potencial do eletrodo resultante da polarização provocam mudanças no valor deste potencial alterando o ponto de equilíbrio, fazendo com que o potencial anódico se desloque no sentido catódico e vice-versa.

A determinação experimental da curva de polarização de um material, num dado eletrólito, pode ser feita por dois métodos distintos [16].

## 2.4.2.1 MÉTODO GALVANOSTÁTICO:

O método mais simples, e também o mais antigo, é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade de corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência. O aspecto das curvas de polarização catódica e anódica e dos potenciais anódicos e catódicos são mostrados abaixo nas figuras 2.19 e 2.20.



## 2.4.2.2 MÉTODO POTENCIOSTÁTICO

Método que apresenta como variante o método potenciocinético. Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade de corrente, como no método galvanostático. A célula de polarização é semelhante à anterior, porém a aparelhagem requerida é diferente. Para variar o potencial aplicado ao corpo-de-prova em estudo é necessário um potenciostato, que é um aparelho bem mais complexo. Por meio do potenciostato varia, no sentido anódico ou no catódico, o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência. Pra cada valor de potencial imposto, o sistema demanda uma corrente que é suprida pelo próprio potenciostato.

A curva de polarização catódica que se obtém por este método é semelhante à obtida pelo método galvanostático; porém a curva anódica para metais que apresentam transição ativa - passiva tem aspecto completamente diferente (figura 2.12). Curvas deste tipo não poderiam ser obtidas pelo método galvanostático.

Conhecendo-se as curvas de polarização das reações envolvidas no processo corrosivo, pode-se calcular o valor do potencial e da taxa de corrosão. Entretanto, o método mais conveniente de fazê-lo, consiste em utilizar inicialmente a solução gráfica a partir do diagrama **E** (**potencial**) **vs log I** (**densidade de corrente**). Consiste numa varredura, partindo geralmente do potencial de corrosão (ponto onde o potencial da amostra encontra-se em equilíbrio com o eletrólito), em direção a potenciais anódicos, usualmente até potenciais que oxidam o eletrólito (ou de transpassivação) [15].

A região de Tafel é uma pequena região linear da curva de polarização representada graficamente em diagramas de **E** (**potencial**) **vs log i** (**densidade decorrente**). A vantagem dessa representação gráfica está em que à parte das curvas de polarização em que é valida a equação de Tafel torna-se uma reta. Também é possível obter a partir desse diagrama todos os coeficientes necessários à aplicação da equação de Tafel [15]

Uma montagem clássica da célula de polarização é a chamada célula de três eletrodos: (1) eletrodo de trabalho, no qual se aplica à corrente; (2) eletrodo de referência, a partir da qual se lê o potencial correspondente à corrente aplicada e (3) contra-eletrodo (ou eletrodo auxiliar), que polariza o eletrodo de trabalho. A medida do potencial é efetuada na interface metal-solução, procurando-se eliminar toda a possível contribuição ôhmica do meio [2].

## 2.5 CONFORMAÇÃO MECÂNICA DOS METAIS

A conformação mecânica de metais engloba um grande grupo de processos, os quais são muito utilizados na fabricação de equipamentos para a indústria química e petroquímica. De uma forma, geral pode-se dividir os processos de conformação em trabalho a quente e trabalho a frio. Esta classificação não depende tão somente da temperatura do processo de conformação, mas basicamente da razão desta temperatura pela temperatura de fusão metal. Em se tratando de uma liga metálica, utiliza-se a temperatura liquidus da mesma no quociente. Dessa forma localiza-se a temperatura de processo ( $T_p$ ) dentro da escala homóloga de temperaturas [9]:

$$T_H = \frac{T_P}{T_F(ou \ T_L)}$$

Sendo  $T_H$  a temperatura homóloga,  $T_F$  a temperatura de fusão em Kelvin, e  $T_L$  a temperatura liquidus em Kelvin.

Assim, os processos de conformação mecânica em que a deformação ocorre com  $T_H < 0,3$ são classificados como "trabalho a frio", os processos com  $0,3 \le T_H < 0,5$  são modernamente classificados como "trabalho morno", e para  $T_H \ge 0,5$  tem-se o trabalho a quente [9].

Os principais processos de conformação mecânica são apresentados na tabela 2.1 e ilustrados na tabela 2.2.

Drocesso	Força Preponderante	Trabalho		Semi-produtos ou produtos		
Flocesso		a quente	a frio	Aços	Não ferrosos	
Laminação	Compressão direta	Х		Placas / Chapas Barras / Perfis	Placas / Chapas Barras	
			Х	Chapas		
Trefilação	Compressão direta		Х	Barras / Arames Fios	Barras / Arames Fios / Tubos	
Extrusão	Compressão direta	х		Tubos	Barras / Tubos / Perfis	
			Х	Peças pequenas	Peças longas	
Foriamanto	Compressão dimte	Х		Peças forjadas		
Forjamento	Compressão difeta		Х	Peças pequenas forjadas		
Estampagem	Compressão indireta	Х		Peças grandes estampadas		
(profunda)	em parte		Х	Peças de chapas estampadas		
Estiramento de chapas	Tração		Х	Peças de chapas estiradas		
Dobramento	Flexão	Х	Х	Peças de chapas e tiras dobradas		
Calandragem	Flexão		Х	Tubos		
Corte	Cisalhamento	Х	Х	Peças cortadas de chapas ou Perfís pequenos diversos		

#### TABELA 2.1: PRINCIPAIS PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO MECÂNICA [9]

TABELA 2.2: ILUSTRAÇÃO DOS PRINCIPAIS PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO MECÂNICA [9]

Processo	Ilustração				
Laminação	<u>n</u>				
Trefilação	and the second				
Extrusão					
Forjamento					
Estampagem (profunda)					
Estiramento de chapas	and the second				
Dobramento	×.				
Calandragem					
Corte					

Neste trabalho, o maior interesse são os processos de conformação a frio, que produzem transformações microestruturais a serem apresentadas na seção a seguir. Exemplos de aplicação de processos de trabalho a frio em tubulações e permutadores de calor são o dobramento e a calandragem para conformação de tubos, e o mandrilamento, que é utilizado para fixação dos

#### 2.5.1 EFEITOS DO TRABALHO A FRIO NOS METAIS

Os materiais metálicos experimentam o fenômeno de encruamento, quando deformados a frio. O encruamento, que pode ser definido de maneira simples como sendo o aumento da resistência mecânica devido à própria deformação, é o resultado de modificações sub e microestruturais que ocorrem no material durante a deformação.

Ao nível microestrutural, uma vez que na maioria dos processos de trabalho a frio uma ou duas dimensões do metal são reduzidas às custas de um aumento nas outras dimensões, observase o alongamento dos grãos na direção principal de trabalho. A figura 2.21 mostra o exemplo da laminação a frio.



FIGURA 2.21: DEFORMAÇÃO DOS GRÃOS DURANTE A LAMINAÇÃO A FRIO [7]

Durante a deformação plástica a frio ocorre a multiplicação da quantidade de defeitos cristalinos (lacunas, discordâncias, maclas, falhas de empilhamento,...). Uma das principais mudanças é o aumento da densidade de discordâncias, que pode passar de 10<sup>6</sup> cm/cm<sup>3</sup> em um metal recozido (não deformado) para 10<sup>12</sup> cm/cm<sup>3</sup> em um metal severamente encruado. A deformação plástica dos metais se dá principalmente pelo deslizamento das discordâncias nos planos de escorregamento, movidas por tensões cisalhantes nestes planos. Com o aumento da população de discordâncias torna-se mais difícil movimentá-las e isto explica o endurecimento provocado pelo encruamento.

As discordâncias, após certo nível de encruamento, podem formar emaranhados e, em muitos casos, esses emaranhados podem evoluir para uma *estrutura celular*, na qual as paredes das células são caracterizadas por uma alta densidade de discordâncias (fig. 2.22). O tamanho médio das células pode chegar a 0,2µm. A formação de uma estrutura celular será menos pronunciada para baixas temperaturas e altas taxas de deformação. A estrutura celular também depende da maior ou menor habilidade das discordâncias realizarem o chamado deslizamento cruzado. Metais com baixa energia de falha de empilhamento (e.f.e.) desenvolvem grandes e numerosas falhas de empilhamento através da dissociação de discordâncias em duas parciais (figura 2.23) [9]. As discordâncias dissociadas não podem realizar o deslizamento cruzado, o que leva à conclusão de que metais com baixa energia de falha de empilhamento não desenvolvem arranjos celulares na deformação a frio. Nestes metais a subestrutura de discordâncias formada é descrita como "arranjos planares" (*planar arrays*)

A energia de falha de empilhamento é um parâmetro subestrutural que representa a energia de superfície da falha de empilhamento. Este parâmetro é sensível à estrutura e composição química da liga. A tabela 2.3 mostra alguns valores de e.f.e obtidos na literatura.



FIGURA 2.22: ESTRUTURA CELULAR COM (A) 10% E (B) 50% DE DEFORMAÇÃO (ESQUEMÁTICO) [8]



FIGURA 2.23: DISSOCIAÇÃO DE DISCORDÂNCIAS EM DUAS PARCIAIS NUMA ESTRUTURA CÚBICA DE FACES CENTRADAS (CFC). A REGIÃO FALHADA É UMA REGIÃO HEXAGONAL COMPACTA (HC) NO CRISTAL CFC [8]

Metal (liga)	Energia de falha de empilhamento				
	$(mJ/m^2)$				
latão	<10				
Inox 303	8				
Inox 304	20				
Inox 310	45				
Inox 316	55				
Prata	~ 25				
Ouro	~ 50				

~ 80

~ 150

~ 200

TABELA 2.3: ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO DE ALGUNS MATERIAIS [8]

A maioria da energia gasta na deformação de um metal por trabalho a frio é convertida em calor. Entretanto, cerca de 10% da energia gasta é armazenada na estrutura sob a forma de defeitos cristalinos, causando um aumento da energia interna do metal. [8].

Cobre

Níquel

Alumínio

Medidas calorimétricas bem acuradas são necessárias para medir as pequenas quantidades de energia armazenada por trabalho a frio. A energia armazenada aumenta com a deformação até um limite que corresponde a um valor de saturação. Valores de energia interna publicados estão numa faixa de 0,01 a 1,0 cal/g de metal [8].

A maior parte da energia armazenada é devida à geração de discordâncias durante o trabalho a frio. As lacunas são responsáveis por parte da energia armazenada nos metais deformados a temperaturas muito baixas e as falhas de empilhamentos e maclas são responsáveis por outra fração.

Com relação às propriedades mecânicas, a dureza, os limites de escoamento e de resistência aumentam consideravelmente com deformação aplicada. Por outro lado, os parâmetros de ductilidade (alongamento e redução de área) e a tenacidade caem acentuadamente com o aumento da deformação imposta (figura 2.24) [9].



DEFORMAÇÃO (%) FIGURA 2.24: COMPORTAMENTO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS METAIS COM A DEFORMAÇÃO APLICADA [9]

Além das mudanças das propriedades mecânicas, o trabalho a frio também produz mudanças em algumas propriedades físicas do metal. Normalmente, ocorre uma pequena redução na densidade (da ordem de alguns décimos por cento), uma diminuição apreciável da condutividade elétrica e um pequeno aumento do coeficiente de expansão térmica.

De acordo com a literatura clássica [8,9] a deformação a frio também altera a resistência à corrosão dos metais. A energia interna acumulada pelo encruamento eleva a reatividade química do metal, reduzindo sua resistência à corrosão. Em algumas ligas, aumenta a susceptibilidade a trincas de corrosão sob tensão trativa, como é o caso dos latões de mais alto zinco em meios úmidos contendo amônia ou mercúrio.

Se os metais deformados plasticamente forem submetidos a um aquecimento controlado, este aquecimento fará com que haja um rearranjo dos cristais deformados, diminuindo a dureza dos mesmos. No mecanismo de aquecimento do metal, três são os estágios existentes: recuperação, recristalização e crescimento dos grãos.

Na recuperação ocorre um alívio das tensões internas armazenadas durante a deformação devido ao movimento das discordâncias resultante da difusão atômica. Nesta fase, há uma redução do número de discordâncias e um rearranjo das mesmas. Propriedades físicas como a condutividade térmica e elétrica retornam ao seu estado original (material não deformado). Depois da recuperação, os grãos ainda estão tensionados. Na recristalização, os grãos se tornam novamente equiaxiais (dimensões iguais em todas as direções). O número de discordâncias diminui mais ainda e as propriedades mecânicas retornam ao seu estado original. Depois da recristalização, se o material permanecer por mais tempo em temperaturas elevadas, o grão continuará a crescer (em geral, quanto maior o tamanho do grão mais mole é o material e menor a sua resistência). A figura 2.25 abaixo mostra a evolução de algumas características do metal

deformado durante a recristalização [17]:



FIGURA 2.25: EVOLUÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DO METAL DEFORMADO DURANTE A RECRISTALIZAÇÃO [17]

## 2.5.2 TRANSFORMAÇÕES DE FASE INDUZIDAS POR DEFORMAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Um dos materiais estudados nesta dissertação é o aço inoxidável austenítico AISI 304, que apresenta um comportamento muito peculiar na deformação a frio. Este aço é chamado de "metaestável" porque experimenta a transformação de austenita em martensita induzida por deformação a frio. Esse fenômeno acontece comumente nos aços AISI 301, 302, 304, 316 e suas variantes. Na verdade, sabe-se que dois tipos de martensita podem surgir nos inox austeníticos:  $\varepsilon$  (não magnética) e  $\alpha$ ' (magnética). Essas fases podem ser detectadas por difração de raios-X ou por medidas magnéticas, no caso da martensita  $\alpha$ '. Os parâmetros cristalinos da austenita e das martensitas  $\varepsilon$  e  $\alpha$ ' são apresentados na tabela 2.4.

#### TABELA 2.4: PARÂMETROS CRISTALINOS DAS FASES AUSTENITA, ε Ε α' ΝΟ ΑÇO INOX AUSTENÍTICO [9]

Fase	Estrutura	Parâmetros Cristalinos (Å)		
Austenita	CFC	<b>a</b> = 3,588		
Martensita α'	CCC	<b>a</b> = 2,872		
Martensita ε	НС	<b>a</b> = 2,532 e <b>c</b> = 4,114		

Podem-se ressaltar alguns aspectos da transformação martensítica nos aços inoxidáveis austeníticos:

• O surgimento de martensita nos aços inoxidáveis austeníticos é favorecido pela baixa energia de falha de empilhamento destes materiais. Esse fato está ligado ao desenvolvimento de um arranjo planar e não celular de discordâncias durante a deformação a frio [20]. Comparandose os aços AISI 304 e AISI 316 (ligado ao Mo), nota-se que o segundo possui uma energia de falha de empilhamento maior (ver tabela 2.3), e, por conseqüência, é mais estável do que o AISI 304 com relação à formação de martensita, conforme mostrado no trabalho de Setteraman [21].

• Estudos realizados por Mongonon e Thomas [22] em aços AISI 304 e AISI 316 mostraram que a quantidade de martensita  $\varepsilon$  aumenta até 5% de deformação por tração e depois diminui, enquanto a quantidade de  $\alpha$ ' aumenta constantemente. Foi então proposta a seguinte seqüência de transformação:  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ '. Ainda segundo esses autores, a fase  $\varepsilon$  também se forma em baixas temperaturas na ausência de deformação plástica, enquanto que para a formação de  $\alpha$ ' a deformação plástica é necessária. Um aço AISI 304 ou 304L severamente deformado pode apresentar uma quantidade de martensita  $\alpha$ ' superior a 80%.

Segundo Boger and Burguers [23], a transformação direta γ → α' através de uma reação de discordâncias também é possível.

 A formação de martensita (α' ou ε) é favorecida pelo aumento da taxa de deformação e pela diminuição da temperatura de deformação.

• Quanto ao efeito nas propriedades mecânicas, pode-se dizer que a formação de  $\alpha$ ' causa considerável aumento da resistência mecânica e do coeficiente de encruamento (n). Já o efeito de  $\varepsilon$  na resistência mecânica é muito menos acentuado, podendo até ser considerado desprezível. Os efeitos de  $\varepsilon$  e  $\alpha$ ' na ductilidade e tenacidade são muito complexos. Se por um lado, as plaquetas de martensita podem representar locais de concentração de tensões, por outro, a transformação martensítica pode absorver energia e contribuir para o aumento da tenacidade (efeito TRIP – "Transformation Induced Plasticity") [20].

Os principais métodos de detecção da martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos são a microscopia ótica ou eletrônica de varredura, a difração de raios X e medidas magnéticas. A microscopia pode servir como forma de detecção, mas é pouco

adequada para quantificação. A figura 2.26 apresenta uma fotomicrografia de inox AISI 304 contendo martensita  $\alpha$ ' [24].



FIGURA 2.26: FOTOMICROGRAFIA DE INOX AISI 304 CONTENDO MARTENSITA  $\alpha$ ' [23]

A difração de raios-X é um excelente método para quantificar as fases martensíticas, porém, efeitos de textura das amostras podem conduzir a resultados imprecisos. A figura 2.27 apresenta um espectro de difração do aço AISI 304 deformado com os picos de austenita e martensitas  $\varepsilon \in \alpha'$  [20].





FIGURA 2.27: ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DO AÇO AISI 304 DEFORMADO[20]

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

## **3.1. MATERIAL UTILIZADO**

## **3.1.1 AMOSTRAS**

Para os ensaios de perda de massa, foram utilizados corpos-de-prova originais (Fornecidos pela Kurita do Brasil) e corpos-de-prova após processo de laminação. Os materiais utilizados foram:

- Aço carbono (SAE 1010);
- Aço inox (AISI 304);
- Cobre (ASTM B-111, eletrolítico).

Abaixo, nas figuras 3.1 a,b e c, são mostrados corpos-de-prova (originais e laminados) utilizados no ensaio. São todos confeccionados de forma a permitir seu encaixe na derivação (árvore) de corrosão.





FIGURAS 3.1: CORPOS-DE-PROVA UTILIZADOS NO ENSAIO DE PERDA DE MASSA a) AÇO CARBONO SAE 1010; b) AÇO INOX AISI 304; c) COBRE ASTM B-111, ELETROLÍTICO.

Os corpos-de-prova laminados foram confeccionados de forma a terem suas dimensões similares às dos originais, com a sua espessura, no entanto, menor em função do nível de deformação estabelecido ( $\varepsilon_v = \ln$  (espessura inicial / espessura final) = 0,59)

A escolha deste nível seguiu o seguinte critério: como um dos objetivos do trabalho seria avaliar se a formação de martensita induzida por deformação no aço inoxidável AISI 304 provoca algum decréscimo na resistência à corrosão, uma deformação muito pequena não produziria uma quantidade significativa desta fase. Consultando o trabalho anterior de Tavares et al.[25], observa-se que uma quantidade superior a 50% desta fase é obtida com deformações verdadeiras por laminação superiores a 0,5. Por outro lado, como muitos corpos de prova possuíam espessura inicial 1,8mm, a redução para 1,0 mm pareceu o mais razoável, visto que cupons mais finos que 1,00 mm não são recomendados. A deformação verdadeira, dessa forma, foi fixada em  $\varepsilon = \ln (1,8/1,0) = 0,59$ . Este valor foi fixado como padrão para todos os materiais.

A partir dessas amostras laminadas e não laminadas, planas e retangulares, foram produzidos também os eletrodos de trabalho necessários para os ensaios de polarização.

## **3.1.2 DERIVAÇÃO (ÁRVORE DE CORROSÃO)**

Foram utilizadas duas derivações, sendo uma para a água de resfriamento e uma para a água de reposição.



FIGURA 3.2: DERIVAÇÕES UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE PERDA DE MASSA: (a) NA ÁGUA DE REPOSIÇÃO; (b) NA ÁGUA DE RESFRIAMENTO

## 3.1.3 MEIOS ESTUDADOS

A corrosão dos materiais foi avaliada em dois diferentes meios existentes nos sistemas de resfriamento aberto com recirculação:

a. Água de reposição, clarificada, sem a presença de produtos químicos de tratamento (inibidores de corrosão e de incrustação e biocida), utilizada para repor as perdas do sistema;

b. Água de circulação, concentrada em sais, com ciclo de concentração em torno de 6,0,
com a presença dos produtos químicos de tratamento (inibidor de corrosão a base de polifosfato
e zinco, inibidor de incrustação a base de poliacrilato e cloro gás como biocida), utilizada nos
resfriamento dos equipamentos das unidades de processo.

A escolha desses meios se deu por:

- Serem correntes de processo reais, existentes em uma refinaria de petróleo, significando uma maior confiabilidade e representatividade dos resultados obtidos;
- Apresentarem diferenças significativas em relação às concentrações de sais corrosivos aos materiais e a avaliação com ou sem a presença de inibidores de corrosão, dispersantes e biocidas;

 Facilidade de instalação, de acompanhamento e de análise dos cupons na própria refinaria.

### 3.1.4 TORRE DE RESFRIAMENTO

A avaliação da perda de massa nos corpos-de-prova foi realizada em uma torre de resfriamento real, em operação em uma Refinaria de Petróleo brasileira, de concreto, com fluxo em contracorrente, tiragem induzida, altura de aproximadamente 18 metros, e com alguns dados de processo verificados durante o período do teste:

- Vazão de Circulação de Água: 35600m<sup>3</sup>/h;
- Diferencial de Pressão do Sistema: 5,8 kgf/cm<sup>2</sup>;
- Diferencial de temperatura:



11°C;

FIGURA 3.3: TORRE DE RESFRIAMENTO ONDE FOI REALIZADA A AVALIAÇÃO DA PERDA DE MASSA

## 3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MEIOS

Os dois meios utilizados neste estudo são normalmente acompanhados pelo setor de Otimização da Refinaria (engenharia de processos) em conjunto com a tratadora do sistema de resfriamento. Diariamente são realizadas análises de parâmetros que os caracterizam. A qualidade dos dois meios no período de realização dos testes (valores máximos, mínimos e médios verificados no período de dezembro-06 a julho-07), para os principais parâmetros, são mostrados abaixo nas tabelas 3.1 e 3.2.

MÉDIOS, LIMITES SUPERIOR E INFERIOR.						
Qualidade da Água de Reposição						
Parâmetros	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média	Faixa de Co Limite Inferior	ontrole Limite Superior	
Turbidez	1,0	4,0	1,6	0	10	
pH (25 °C)	5,1	7,6	6,6	6,0	7,0	
Condutividade (µs/cm)	37	324	61	0	100	
Alc.Total (ppm de CaCO <sub>3</sub> )	2,0	16	7,0	10	0	
Dureza (ppm de CaCO <sub>3</sub> )	4,0	12	7,0	0	15	
Cloreto (ppm Cl <sup>-</sup> )	5,0	30	9,0	0	100	
Sílica (ppm SiO <sub>2</sub> )	10	11	10,5	0	50	
Ferro Total (ppm Fe)	0,1	2,2	0,4	0	1	

## TABELA 3.1 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DE REPOSIÇÃO: VALORES

## TABELA 3.2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA DE RESFRIAMENTO: VALORES MÉDIOS,

Qualidade da Água de Resfriamento						
Parâmetros	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média	Faixa de Co Limite Inferior	ontrole Limite Superior	
Turbidez	14	150	40	0	55	
pH (25 °C)	6,3	7,9	7,3	7,0	8,2	
Alc.Total (ppm de CaCO <sub>3</sub> )	3,0	165	28	20	400	
Dureza Cálcica (ppm)	18	30	24	10	150	
Cloreto (ppm Cl <sup>-</sup> )	38	80	55	0	500	
Sílica (ppm SiO <sub>2</sub> )	40	101	65	0	180	
Ferro Total (ppm Fe)	1,2	5,0	3,1	0	5	
Condutividade (µs/cm)	252	991	550	0	2000	
Fosfato (ppm PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	7,0	8,6	7,6	6,0	8,5	
Zinco Total (ppm Zn)	2,9	3,8	3,3	2,2		
DQO (ppm)	5,2	20,0	7,7	0	20	
Óleo e Graxa (ppm)	0,1	24,8	0,6	0	10	
Cloro Residual Livre	0,0	1,0	0,5	0,3	1,0	
Sulfato (ppm SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	<b>48</b>	90	70	0	500	
Alumínio (ppm Al <sup>3+</sup> )	0,3	3,9	1,3	0	3	
Ciclo de Concentração	4,0	10,1	6,5			

## MÁXIMOS E MÍNIMOS OBTIDOS E LIMITES SUPERIOR E INFERIOR

## 3.2.2 DEFORMAÇÃO À FRIO DAS AMOSTRAS (CUPONS)

O processo de laminação dos cupons (fornecidos pela tratadora) obedeceu ao seguinte procedimento:

- Medição da espessura do cupom original, confirmando o valor fornecido pelo fornecedor.
- Cálculo da espessura final desejada após a laminação, considerando deformação  $\varepsilon_V = 0.59$ .
- Laminação dos materiais em laminador manual;
- Ajuste do comprimento dos cupons para eqüalização a área total entre os cupons laminados

e não-laminados;

• Aplicação de óleo protetor aos cupons e acondicionamento em material anticorrosivo até o momento do uso.

### 3.2.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

Amostras dos materiais com e sem deformação foram preparadas para análise metalográfica. Neste caso, as amostras foram lixadas, polidas e atacadas com os seguintes reagente: (a) nital (aço carbono); (b) solução de ácido oxálico (ataque eletrolítico para aço inox austenítico e cobre). As amostras de aço inoxidável com e sem deformação foram também analisadas por difração de raios-X, utilizando um difratômetro Phillips X'Pert, com tubo de cobalto e monocromador, fazendo uma varredura com passo de 0.02°.

#### 3.2.4 ENSAIO DE PERDA DE MASSA

Os ensaios de perda de massa utilizados nesse estudo obedeceram a procedimento padrão do setor de inspeção de equipamentos da refinaria, utilizado rotineiramente no acompanhamento da corrosividade de seus sistemas de resfriamento, que por sua vez, segue a norma N-2364 [26] da Petrobrás "Avaliação de corrosão interna através de cupom de perda de massa".

## 3.2.4.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA (CUPONS)

Os corpos-de-prova fornecidos para este estudo foram previamente preparados pelo fornecedor da tratadora, não sendo necessário nenhum procedimento de decapagem para remoção de depósitos ou preparo de superfície, apenas sendo necessário um pré-tratamento na hora do uso para retirada da película protetora.

A preparação dos cupons, executada pelo fornecedor da tratadora, seguiu os seguintes passos:

- Confecção nas dimensões descritas anteriormente, por meio de corte em guilhotina;
- Tratamento final através de lixamento com lixa de granulometria 400;
- Aplicação da película protetora para proteger até o pré-tratamento na hora do uso.

A película protetora formada possui as seguintes características:

- Alta resistência à umidade e vapores ácidos.
- Característica desaguante.
- Facilmente removível por solventes, como o tolueno;

### 3.2.4.2 PRÉ-TRATAMENTO

Materiais e reagentes utilizados: Béquer (250ml), Tolueno (P.A), Dessecador, Papel Absorvente, Balança analítica e Pinça.

O manuseamento dos cupons realizado sempre através de pinças.

O pré-tratamento dos corpos-de-prova, no momento de instalação nas torres de resfriamento, seguiu os seguintes passos, de acordo com procedimento padrão da refinaria PE-4AD-00376-0 (Monitoração da Corrosão pelo Método da Perda de Massa em Cupons), que por sua vez, segue a norma Petrobras N-2364 para aço carbono em água de resfriamento [26]:

#### I. Limpeza (cupons de aço carbono, aço inox e cobre).

- Remoção do excesso de óleo com papel absorvente;
- Lavagem dos cupons com tolueno P.A. para retirada de todo o óleo protetor;
- Colocação dos cupons em béquer de 250ml contendo tolueno P.A., e colocação deste em banho em capela por ± 12 min;
- Retirada de cada cupom do béquer, esfregação com papel absorvente e colocação do cupom em outro béquer contendo tolueno novo. Colocação em banho em capela por ± 12 min.
- Repetição do procedimento de lavagem para que os cupons passem por dois banhos de tolueno P.A.

#### II. <u>Secagem</u>

Embalagem dos cupons em papel absorvente e secagem em dessecador por 45 min.

#### III. <u>Pesagem</u>

Pesagem dos cupons em balança analítica e tomada dos valores com precisão de 0,1mg (4 casas decimais).

#### IV. Embalagem

Embalagem dos cupons em papel anticorrosivo.

### 3.2.4.3 MONTAGEM

Após o pré-tratamento, os cupons foram instalados nas chamadas árvores de corrosão, que por sua vez, foram previamente instaladas nas correntes de água de reposição e de água de equipamentos (circulante) cada, justamente para este estudo. Essas árvores de corrosão, fornecidas pela tratadora da refinaria, são similares às utilizadas rotineiramente na refinaria, que contêm quatro pontos para colocação de cupons. Porém, a utilizada na corrente de água de reposição possuía apenas três pontos, o que obrigou, em função da necessidade de se ter réplicas (cupom testemunha) para cada tipo de amostra (laminada e não-laminada) em cada sistema, a realização de dois ensaios em períodos distintos.

Os dispositivos (parafusos) utilizados para fixação dos cupons nas árvores de corrosão eram de PVC, ou seja, de material resistente ao meio corrosivo, de forma a garantir que não ocorra o despreendimento dos mesmos.

As vazões de escoamento nas árvores de corrosão foram ajustadas, por válvulas e rotâmetros, de forma a garantir que a corrosividade verificada no ensaio represente bem a situação real deste sistema de resfriamento. Esse ajuste foi feito de forma a se obter uma velocidade de escoamento idêntica à velocidade mínima estabelecida de circulação da água de
equipamentos e da água de reposição (0,3m/s).

Os cupons ficaram instalados no sistema de resfriamento (dois meios corrosivos) por 28 dias.

As etapas de retirada, decapagem e pesagem dos cupons seguiram o seguinte procedimento:

#### 3.2.4.4 PÓS-TRATAMENTO

Materiais e reagentes utilizados: Béquer (250ml), Solução de Clark, HNO<sub>3</sub> (30% P.A.),  $H_2SO_4$  (10% P.A.), Escova, Papel Absorvente, Álcool Etílico (92,8 INPM), Dessecador, Balança analítica e Pinça.

O manuseamento dos cupons foi realizado sempre através de pinças.

As etapas de manuseio e limpeza dos cupons após a retirada seguiram as etapas abaixo, de acordo com procedimento padrão da refinaria PE-4AD-00376-0 (Monitoração da Corrosão pelo Método da Perda de Massa em Cupons), que por sua vez, segue a norma Petrobras, N-2364 para aço carbono em água de resfriamento [26]:

#### I. Pesagem dos cupons com depósito;

**II.** <u>Imersão dos cupons em solução</u> (de acordo com o tipo de material) por 1 minuto, como indicado na tabela 3.3 abaixo:

MATERIAL	SOLUÇÃO UTILIZADA
Aço carbono	Solução de Clark
Aço Inox	HNO <sub>3</sub> 30% P.A.
Cobre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% P.A.

TABELA 3.3: SOLUÇÃO UTILIZADA NOS MATERIAIS PARA A DECAPAGEM

A imersão por 1 minuto se deu também para os outros materiais (aço inoxidável e cobre) e para a água de reposição nos três materiais estudados (que não possui inibidor), de forma a padronizar o teste com o da refinaria no caso específico e rotineiro com o aço carbono em água de resfriamento.

A solução de Clark, utilizada para a decapagem de aço carbono, contém a seguinte composição abaixo:

a.	Ácido clorídrico (HCl):	1 litro;
----	-------------------------	----------

- b. Trióxido de antimônio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 20g;
- c. Cloreto estonoso (SnCl<sub>2</sub>): 50g.

**III.** <u>Lavagem com água e escovagem</u> para a retirada de todos os produtos de corrosão aderidos;

IV. <u>Secagem</u> com papel absorvente;

V. <u>Imersão dos cupons em álcool etílico</u> durante 10 segundos. Secagem com papel absorvente;

- VI. Embalagem dos cupons em papel absorvente;
- VII. Secagem em dessecador por 45 minutos;
- VIII. <u>Pesagem</u> dos cupons na mesma balança analítica na qual eles foram pesados anteriormente.

### 3.2.4.5 CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO (TXC)

Para os cálculos das taxas de corrosão dos cupons, foi utilizada a seguinte equação:

TXC (mm/ano) = 
$$(\underline{Pi} - \underline{Pf}) \times 3.65$$
  
t x At x p

onde

mm/ano = perda de espessura, em milímetros por ano;

Pi, Pf = massas inicial e final (após o teste) do cupom, em mg;

t = tempo do teste, em dias;

At = área total do cupom, em  $cm^2$ ;

 $\rho$  = massa específica do material, em g/cm<sup>3</sup>, onde

 $\rho = 7,95$  (Aço inox);  $\rho = 7,87$  (Aço carbono);  $\rho = 8,96$  (Cobre).

## 3.2.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

### 3.2.5.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, os cupons foram cortados em pequenos pedaços, com aproximadamente 1,0cm<sup>2</sup> de área, e depois embutidos em resina acrílica com conexão elétrica. As amostras foram lixadas com acabamento final de lixa com granulometria 600. Os ensaios foram conduzidos em potenciostato-galvanostato, utilizando uma célula convencional de três eletrodos (eletrodo de trabalho, referência e contra-eletrodo de platina), sempre na temperatura ambiente. Amostras das águas de resfriamento e reposição foram utilizadas como eletrólito.

#### 3.2.5.2 CURVA DE POLARIZAÇÃO

Foram obtidas as curvas de polarização anódica dos materiais utilizados neste estudo (aço carbono SAE 1010, aço inoxidável AISI-304 e cobre ASTM B-111, eletrolítico) e catódica para o aço carbono SAE 1010, antes e após o processo de deformação por laminação, nos dois meios (eletrólitos) estudados (água de resfriamento e água clarificada), de forma a obter o potencial de

corrosão e as curvas de polarização de cada cupom e avaliar o comportamento da corrosão de cada material, antes e após a modificação metalúrgica, em cada meio estudado.

Estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente, utilizando os seguintes equipamentos:

• Potenciostato/galvanostato Omnimetra, modelo PG-40 do Laboratório de Processos Inorgânicos da Escola de Química da UFRJ, operando no modo potenciocinético, a uma taxa de varredura de 20mV/min, para os ensaios com o aço carbono SAE 1010 e aço inox AISI 304;

 Potenciostato/galvanostato Omnimetra, modelo PG-39 do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos Escola de Engenharia da UFF, operando no modo potenciocinético, a uma taxa de varredura de 20mV/min para os ensaios com o cobre ASTM B-111 eletrolítico

O sistema foi montado em uma célula de vidro contendo 600ml do eletrólito, na qual três eletrodos foram inseridos:

1) eletrodo de referência - Ag/AgCl;

2) contra-eletrodo de platina;

 3) eletrodo de trabalho (aço carbono, aço inox e cobre antes e após deformação a frio) embutido em resina, com cerca de 1,0cm<sup>2</sup> de área exposta ao meio corrosivo.

Foi conectado também, um multímetro digital ET-2033 da Minipa, nos eletrodos de trabalho e de referência, a fim de monitorar o potencial aplicado em cada teste.

Os valores de corrente e potencial e as curvas anódicas e catódicas do aço carbono foram registrados pelo PG-40 e plotados e tratados no aplicativo MS-Excel 2003, obtendo-se curvas do Potencial E (V) versus Densidade de Corrente (mA/cm<sup>2</sup>).

Os valores de corrente e potencial e a curva anódica do cobre e do aço inoxidável foram registrados pelos PG-39 e PG-40, respectivamente, e plotados e tratados no aplicativo MS-Excel 2003, obtendo-se curvas do Potencial E (V) versus Densidade de Corrente (mA/cm<sup>2</sup>).

## 3.2.6 ANÁLISE DE CORROSÃO LOCALIZADA

Sabendo-se que a análise da taxa de corrosão por perda de massa avalia somente as corrosões uniformes, torna-se necessário uma verificação maior da extensão do processo corrosivo no caso de possível corrosão localizada que causa danos muito graves podendo levar até a ruptura do material. Em função disso, a análise de corrosão localizada torna-se importante.

Assim, após os ensaios de perda de massa, as superfícies foram observadas e fotografadas em um estéreo microscópio do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) da Escola de Engenharia da UFF para análise qualitativa dos efeitos da corrosão de cada material e em cada um dos dois meios estudados.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 4.1 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

A figura 4.1 apresenta microestruturas do aço carbono não deformado (ND) e deformado (DEF). Observa-se uma estrutura essencialmente ferrítica, praticamente isenta de perlita. A comparação das duas figuras mostra o efeito de alongamento dos grãos provocado pela laminação.

As figuras 4.2 e 4.3 mostram o mesmo efeito no aço inoxidável e no cobre eletrolítico, respectivamente. No caso do aço inoxidável, as figuras 4.2 (d) mostram bandas de escorregamento que surgem como conseqüência da deformação.



(a) ND - 200X

(b) ND - 200X



(c) ND - 400X

(d) ND - 400X



(e) DEF - 200X





Figura 4.1: Microestruturas do SAE 1010: (a), (b), (c) e (d) não deformado (ND); (e), (f) e (g)

deformado (DEF).



(a) ND - 380X

(b) ND - 380X



(c) ND - 760X

(d) ND - 760X



(e) DEF - 380X





(h) DEF - 1500X

Figura 4.2: Microestruturas do aço AISI 304: (a), (b), (c) e (d) não deformado (ND); (e), (f), (g) e (h) deformado (DEF).



(c) ND - 190X



Figura 4.3: Microestruturas do cobre ASTM B-111 eletrolítico: (a), (b) e (c) não deformado (ND); (d) e (e) deformado (DEF).

A deformação plástica no aço inoxidável AISI 304 provoca a formação da martensita  $\alpha'$  (ccc), conforme constatado nos difratogramas de raios X (figuras 4.4 e 4.5), antes e após a deformação. O material não deformado apresenta picos de austenita ( $\gamma$ ) e de martensita ( $\alpha'$ ), indicando que pode ter sofrido uma pequena deformação ou lixamento. No processo industrial de fabricação de chapas é comum a realização de um pequeno passe de encruamento após o recozimento, o que justificaria os picos de martensita observados no difratograma. O material deformado, por outro lado, apresenta apenas picos de fase  $\alpha'$ , conforme esperado.



Figura 4.4: Difratograma de raios-X do aço AISI 304 na condição inicial (não deformado (ND).



Figura 4.5: Difratograma de raios-X do aço AISI 304 na condição deformada (DEF).

#### 4.2 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Os três materiais foram expostos aos dois meios estudados por período de 28 dias, sendo os resultados apresentados na tabela 4.1. As taxas de corrosão estão expressas em mm/ano(milímetros por ano). Os resultados completos estão apresentados no Anexo I.

A partir dos resultados das taxas de corrosão, para o aço carbono SAE 1010, pode-se observar que, para o meio sem inibidor, ou seja, água de reposição, ocorre uma redução do processo corrosivo onde ocorreu o tratamento mecânico de laminação (deformação a frio). Uma hipótese para explicar esse resultado pode ser a melhoria do aspecto superficial dos cupons com a laminação a frio, o que pode ser constatado comparando-se as fotografias da figuras 4.6 ((a), (b), (e) e (f) não deformado ND e (c), (d), (g) e (h) deformado DEF). Esse fenômeno, porém, é pouco observado no caso da água de resfriamento, onde há a presença do inibidor de corrosão. Isso mostra que a formação da película sobre a superfície do aço-carbono não é prejudicada com a laminação.

Em relação às taxas de corrosão obtidas para o aço inoxidável, pode-se observar que o inibidor de corrosão pouco influencia na corrosão do aço inox. A taxa de corrosão, por sua vez, é maior, porém pequena, nos materiais deformados por laminação a frio em ambos os meios estudados. Este resultado segue a tendência geral de que a deformação plástica diminui a resistência à corrosão dos metais [9] e / ou devido à formação da martensita por deformação. Alguns autores [27, 28] observaram a queda de resistência à corrosão no aço inox austenítico com a deformação, mas não se conseguiu ainda separar os efeitos da martensita  $\alpha$ ' dos demais efeitos do encruamento. De qualquer forma, a diferença observada é bem pequena, o que pode sugerir a inexistência de qualquer influência da deformação na resistência à corrosão.

Já em relação às taxas de corrosão obtidas para o cobre, verifica-se que a modificação metalúrgica não afeta significativamente a corrosividade dos eletrólitos sobre o material, principalmente no caso da água de reposição (os valores apresentados são praticamente os mesmos). No caso da água de resfriamento, em que há a proteção do inibidor específico (e por isso os valores observados são menores), a diferença é um pouco mais significativa percentualmente e é inversa, ou seja, taxa menor observada no material deformado. Essa deformação pode estar contribuindo para uma melhor formação da película de inibidor de corrosão sobre a superfície do metal, causando um aumento (pequeno) da sua resistência em relação ao material não deformado. O melhor acabamento superficial com a deformação pode justificar esse resultado.

Taxa de corrosão (mm/ano)					
Meio	Condição do material	Aço carbono	Aço Inoxidável	Cobre	
Água de	Laminado	0,0285	0,0035	0,0154	
Resfriamento	Não laminado	0,0301	0,0026	0,0184	
Água de	Laminado	0,3707	0,0032	0,0381	
Reposição	Não laminado	0,5197	0,0022	0,0369	

Tabela 4.1: Taxas Médias de Corrosão dos Materiais





(c) DEF - 12X

(d) DEF – 12X



(g) DEF – 23X (h) DEF – 23X Figura 4.6: Aspecto superficial da amostra de aço ao carbono SAE 1010: (a), (b), (e) e (f) antes da laminação (Aumentos: 12X e 23X); (c), (d), (g) e (h) após a laminação (Aumentos: 12X e 23X).

## 4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização do aço carbono e as anódicas do cobre e do aço inox 304 eletrolítico são apresentadas a seguir nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

Em relação às curvas do aço carbono, observa-se que as curvas de polarização catódicas e anódicas em meio de água de reposição (sem inibidor) diferem mais significativamente do que em meio com inibidor (água de resfriamento). Este comportamento diferenciado concorda com as taxas de corrosão observadas na tabela 4.1, onde a influência do tratamento mecânico prévio promove uma diferença mais significativa entre o material previamente deformado e aquele que não sofreu tal tratamento. A modificação causada pela deformação, em água de resfriamento, mais corrosiva, não exerce influência sobre a resistência à corrosão desse material. Já em meio sem inibidor, a influência do tratamento mecânico prévio é significativa e pode também ser verificada nas curvas através da densidade de corrente (menor no caso da amostra deformada, curva cinza) para um mesmo potencial aplicado.

Em relação ao cobre eletrolítico, o comportamento verificado nas curvas anódicas para os

dois tipos de material, nos meios eletrolíticos estudados, é semelhante ao do aço carbono em água de reposição, ou seja, menores densidades de correntes para os materiais deformados para um mesmo potencial aplicado, sendo mais significativa também no meio sem inibidor (água de reposição, curva vermelha). O melhor acabamento superficial com a deformação pode justificar esses resultados.

Em água de resfriamento, as densidades de corrente observadas para o cobre são maiores devido à sua maior corrosividade (meio mais concentrado em sais).

Em relação às curvas do aço inoxidável 304, foram adicionadas curvas de tendência para melhor identificar o comportamento das curvas e, conseqüentemente, obter maior facilidade de interpretação e de discussão dos resultados, em função da grande dispersão dos dados obtidos.

É observado comportamento similar nas curvas dos materiais em água de resfriamento, concordando o que é observado nas taxas de corrosão, praticamente sem diferenças (tabela 4.1). Nas curvas dos materiais em água de reposição, a diferença entre eles é maior, com maiores densidades de corrente observadas para o deformado.

Os três gráficos apresentados demonstram ainda que a água de resfriamento, por possuir maiores concentrações de substâncias dissolvidas e suspensas (no caso da água utilizada, o ciclo de concentração de sais é 6,0), tem maior potencial corrosivo, comprovado pelas maiores densidades de corrente do que a água de reposição. É importante lembrar que no ensaio de perda de massa, o material está protegido pela película de inibidor de corrosão, devido à circulação de água e dosagem contínua de inibidor, e os resultados das taxas de corrosão são bem inferiores aos da água de reposição. Não é o caso do ensaio de polarização, já que essa proteção não ocorre, pois não há a dosagem de inibidor e circulação da água, necessárias para que a película seja formada e mantida.

Nas três figuras apresentadas, nota-se diferentes ordens de grandeza no valor da densidade de corrente para cada tipo de material trabalhado. No caso do aço carbono, a escala logarítmica verificada varia de  $10^{0}$  a  $10^{4}$  mA/cm<sup>2</sup>, bem maiores que verificado no caso do cobre  $(10^{-3} \text{ a } 10^{0} \text{ mA/cm}^{2})$ , que por sua vez, é maior do que a do aço inox  $(10^{-4} \text{ a } 10^{-2} \text{ mA/cm}^{2})$ . Isso demonstra o grau de corrosividade dos eletrólitos estudados, maior para o aço carbono em relação aos demais materiais.



Figura 4.7: Curvas de Polarização do SAE 1010 não deformado e deformado em água de reposição e em água de resfriamento



Figura 4.8: Curvas Anódicas do Cobre ASTM B-111 Eletrolítico não deformado e deformado em água de reposição e em água de resfriamento



Figura 4.9: Curvas Anódicas do Aço Inoxidável 304, não deformado e deformado em água de reposição e em água de resfriamento.

# 4.4 ANÁLISE DE CORROSÃO LOCALIZADA

Após os ensaios as amostras foram levadas ao microscópio, sendo observada corrosão localizada no aço carbono, tanto na amostra deformada quanto na não deformada, nos dois meios eletrolíticos utilizados (figuras 4.10 e 4.11). Não foi observada corrosão localizada em nenhuma das amostras de aço inoxidável testada (figuras 4.12 e 4.13). Para as amostras do cobre eletrolítico, foi evidenciado também algum tipo de corrosão localizada ao longo de toda a superfície das amostras. Na amostra não laminada, a corrosão apresenta-se de forma mais alinhada.

Nas amostras testadas em água de resfriamento, a corrosão localizada não foi verificada, em função da presença do inibidor de corrosão específico. Entretanto, foi observado, na amostra laminada, um único ponto que pode ser atribuído a um processo de corrosão localizada ou a um defeito previamente existente não detectado na amostra original (figuras 4.14 e 4.15).



(c) ND - 23X (d) DEF - 23X

Figura 4.10: Aspecto superficial das amostras de aço SAE 1010 após ensaio de perda de massa em água de reposição: (a) e (c) não deformado (ND); (b) e (d) deformado (DEF).



(a) ND – 12X

(b) DEF - 12X



(d) DEF – 23X

Figura 4.11: Aspecto superficial das amostras de aço SAE 1010 após ensaio de perda de massa em água de resfriamento: (a) e (c) não deformado (ND); (b) e (d) deformado (DEF).









(b) DEF - 16X









Figura 4.14: Aspecto superficial das amostras de cobre eletrolítico ASTM B-111 após ensaio de perda de massa em água de reposição: (a) e (c) não deformado (ND); (b) e (d) deformado (DEF).



(c) ND – 32X

(d) DEF – 40X

Figura 4.15: Aspecto supericial das amostras de cobre eletrolítico ASTM B-111 após ensaio de perda de massa em água de resfriamento: (a) e (c) não deformado (ND); (b) e (d) deformado (DEF).

#### **5** CONCLUSÕES

O aço carbono SAE 1010 apresentou maior resistência à corrosão no material deformado a frio, o que poderia ser atribuído a um melhor acabamento superficial das amostras laminadas em relação ao material como recebido.

A resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 foi relativamente diminuída com a deformação a frio, verificado nas taxas de corrosão nos dois meios eletrolíticos, apesar da diferença mínima entre os valores observados nas taxas de corrosão. A formação da martensita  $\alpha$ ' poderia contribuir para esse efeito.

A camada original de passivação do aço inoxidável 304 não foi afetada quando há alongamento dos grãos na deformação, evidenciado pelos baixos valores de taxas de corrosão em todas as amostras.

Não houve evidência de formação de corrosão localizada em aço inox em nenhuma das duas condições (deformado e não deformado) em nenhum meio estudado.

Foram observados menores valores das taxas de corrosão para o cobre eletrolítico em água de resfriamento, o que sugere que a deformação não influenciou negativamente na eficiência do inibidor específico.

Em meio sem o inibidor, o comportamento do cobre deformado foi praticamente o mesmo do não deformado, onde a diferença entre os valores observados foi bem pequena.

As transformações microestruturais introduzidas pela deformação a frio não interferiram na eficiência dos inibidores de corrosão e na formação da película passivante de óxido (caso do aço inox), como observado nas taxas de corrosão dos três materiais estudados.

Avaliar a influência de outras formas de tratamento mecânico prévio na resistência à corrosão dos materiais no sistema de resfriamento avaliado e também em sistemas similares, onde há o contato direto da água com estes materiais suscetíveis à corrosão.

Realizar ensaios similares a este trabalho, porém utilizando água pura (destilada), fazendo as dosagens de inibidores de corrosão de forma a obter a concentração desejada, para avaliação das taxas de corrosão e das curvas de polarização, simulando um sistema real de resfriamento.

Realizar novos ensaios e novas pesquisas a partir do resultado obtido da maior resistência à corrosão do aço carbono deformado em relação ao não deformado em água de reposição, verificados através das taxas de corrosão e confirmado pelas curvas de polarização.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] COELHO, J.F.P. A nova ABRACO. ABRACO: Palestras. Rio de Janeiro. Disponível em http://abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm, acesso em 05 de agosto de 2007.
- [2] GENTIL, V. Corrosão. 3ªed. Rev. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.
- [3] MAINIER,F.B.; LETA,F.R. O Ensino de Corrosão e de Técnicas Anticorrosivas Compatíveis com o Meio Ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 24., 2001, Porto Alegre. Anais COBENGE 2001. Porto Alegre: ABENGE, 2001, p.5-11.
- [4] KOCH, G.H. et al. Cost of Corrosion Study Unveiled. A Supplement to Materials Performance, Houston, p.2-11, jul.2002.
- [5] SUZUKI, T.; KURITA WATER INDUSTRIES LTDA. Handbook of Water Treatment, 2<sup>a</sup> English Edition, 1999.
- [6] CAMPORESE, E.F.; LUTTERBACH, M., Aplicação de Biocidas em Sistemas Industriais, Seminário de Inibidores de Corrosão e Biocidas Aplicados às Indústrias, 2007.
- [7] BROOKS, C.R., Non-ferrous alloys-Heat treatment, structure and properties, ASM International, 1982.
- [8] DIETER, G. E. Mechanical Metallurgy, 3<sup>a</sup> English Edition, Mc Graw Hill, 1986.
- [9] FILHO, E.B.; ZAVAGLIA, C.; BUTTON, S.T.; GOMES, E.; NERY, F.A.C., Conformação Plástica dos Metais, 4ª Edição, Editora da UNICAMP, 1991, Campinas.
- [10] FILHO, D.F. dos Santos, Tecnologia de Tratamento de Água Água para a Indústria, 1ª Edição, Almeida Neves Editora LTDA., 1976.
- [11] DANTAS, E. GERAÇÃO DE VAPOR E ÁGUA DE REFRIGERAÇÃO FALHAS -TRATAMENTO - LIMPEZA QUÍMICA, 1989.
- [12] TROVATI, J., APOSTILA TRATAMENTO DE ÁGUAS INDUSTRIAIS -RESFRIAMENTO, 2004.
- [13] BETZ LABORATORIES, INC. BETZ HANDBOOK OF INDUSTRIAL WATER CONDITIONING, 9<sup>a</sup> English Edition, 1991.
- [14] MANSUR, W. Curso Básico sobre Torres de Resfriamento de Água PETROBRAS ABAST, 2004.
- [15] FONTANA, M. G., Corrosion Engineering, 3ª edição, McGraw Hill, 1987.
- [16] PIMENTA, G.S. Uma Abordagem Geral. IOPE: Artigos. Rio de Janeiro. Disponível em <u>http://www.iope.com.br/3i\_corrosao\_2.htm</u>, acesso em 03 de setembro de 2007.

- [17] CALLISTER, W.D. Ciência de Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5a Edição, Editora LTC
- [18] RAMANATHAN, L.V. Corrosão e seu Controle. Hemus Editora Limitada.
- [19] ASTM G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaningand Evaluation Corrosion Test Specimens, 2003, ASTM – American Society for Testing and Materials.
- [20] PADILHA, A.F. "Aços Inoxidáveis Austeníticos-Microestrutura e Propriedades", Editora Hemus, São Paulo, 1994.
- [21] SEETHARAMAN, V., KRISHNAN, R., Journal of Materials Science 16 (1981) 523-530.
- [22] MANGANON, P., THOMAS G., Metallurgical Transactions 1 (1970) 1577-1586.
- [23] BOGERS, A. J., BURGUERS W. G., Acta Metall. 12 (1964) 255.
- [24] TALONEN, J., ASPEGREN, P., HANNINEN, H. Comparison of Different Methods for Measuring Strain Induced Alfa Prime Marteniste in Austenitic Steels, Materials Science and Techonology, vol. 20, 2004, pp. 1506-1512.
- [25] S.S.M. TAVARES, M.R. DA SILVA, J.M. PARDAL, H.F.G. ABREU, A.M. GOMES. Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel Journal of Materials Processing Technology, Volume 180, Issues 1-3, 1 December 2006, Pages 318-322
- [26] N-2364 PETROBRAS "Avaliação de Corrosão Interna Através de Cupom de Perda de Massa".
- [27] BARBUCCI, A., DELLUCCHI, M., PANIZZA, SACCO, M., CREISOLA, G. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. J. of Alloys and Comp. 2001;317-318:607-611.
- [28] CHUNCHUN, X., GANG, H. Effect of Deformation-induced Martensite on the Pit Propagation Behavior of 304 Stainless Steel. Anti-corrosion Methods and Materials 2004;51: 381-388

# ANEXO I

# TAXAS DE CORROSÃO DOS MATERIAIS USADOS, ANTES E APÓS LAMINAÇÃO, EM ÁGUA DE RESFRIAMENTO (COM INIBIDOR) E EM ÁGUA DE REPOSIÇÃO (SEM INIBIDOR).

AÇO CARBONO SAE-1010 - ÁGUA DE RESFRIAMENTO					
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔP(mg)	At (cm <sup>2</sup> )	Taxa (mm/ano)
NÃO LAMINADO	12,3467	12,3062	40,5	22,0	0,0303
LAMINADO	7,2789	7,2421	36,8	20,6	0,0294
NÃO LAMINADO	12,1713	12,1315	39,8	22,0	0,0298
LAMINADO	7,0362	7,0018	34,4	20,6	0,0276
ACO CARBONO SAE-1010 - ÁGUA DE REPOSIÇÃO					
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔP(mg)	At (cm <sup>2</sup> )	Taxa (mm/ano)
LAMINADO	6,7087	6,2449	463,8	20,6	0,3715
NÃO LAMINADO	12,3566	11,6353	721,3	22,0	0,5404
LAMINADO	7,1273	6,6849	442,4	20,6	0,3543
AÇO CARBONO SAE-1010 - ÁGUA DE REPOSIÇÃO					
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔP(mg)	At (cm <sup>2</sup> )	Taxa (mm/ano)
NÃO LAMINADO	12,7326	12,1083	624,3	22,0	0,4677
LAMINADO	6,8964	6,3968	499,6	21,4	0,3863
NÃO LAMINADO	10,9393	10,2472	692,1	20,8	0,5509

AÇO INOXIDÁVEL AISI -304 - ÁGUA DE RESFRIAMENTO						
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔP(mg)	At (cm <sup>2</sup> )	Taxa (mm/ano)	
NÃO LAMINADO	8.2222	8.2188	3.4	19.7	0.0028	
LAMINADO	4,2259	4,2212	4,7	18,8	0,0041	
NÃO LAMINADO	8,1876	8,1847	2,9	19,7	0,0024	
LAMINADO	4,6537	4,6504	3,3	18,8	0,0028	
AÇO INOXIDÁVEL AISI -304 - ÁGUA DE REPOSIÇÃO						
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔP(mg)	At (cm <sup>2</sup> )	Taxa (mm/ano)	
LAMINADO	4,6413	4,6375	3,8	18,8	0,0033	
NÃO LAMINADO	7,8581	7,8555	2,6	19,7	0,0022	
LAMINADO	4,5875	4,5840	3,5	18,8	0,0030	

COBRE ASTM B-111 ELETROLÍTICO - ÁGUA DE RESFRIAMENTO						
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔP(mg)	At (cm <sup>2</sup> )	Taxa (mm/ano)	
LAMINADO	10,1083	10,0854	22,9	21,4	0,0155	
NÃO LAMINADO	16,623	16,5966	26,4	23,0	0,0166	
LAMINADO	9,7342	9,7118	22,4	21,4	0,0152	
NÃO LAMINADO	16,1868	16,1549	31,9	23,0	0,0201	
COBRE ASTM B-111 ELETROLÍTICO - ÁGUA DE REPOSIÇÃO						
Condição	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	ΔP(mg)	At (cm <sup>2</sup> )	Taxa (mm/ano)	
LAMINADO	9,0003	8,9441	56,2	21,4	0,0381	
NÃO LAMINADO	16,0736	16,0150	58,6	23,0	0,0369	
LAMINADO	9,2454	9,1891	56,3	21,4	0,0381	